Ueber die Einwirkung

von

Kaliumsulfidlösung u. Schwefelkohlenstoff auf Resorcin und α-Naphtol bei Wasserbadwärme,

sowie über die

Benzoylierung des Schall- u. Dralle'schen Oxydationsproduktes des Brasilins $C^6H^3(OH)(OH)(C^3O^2H)$.

Hydrierung des Spaltungsproduktes der Wessel'schen acetylierten Dicarbobase $C^{20}H^{15}N^4O(COCH^3)$

und

Anlagerung substituierter Phenylhydrazine

an Carbodiphenylimid.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischeu Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Karl Bühler

aus **Hechingen** (Hohenzollern).

Fürth.

Buchdruckerei Johann Paulus

1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0061

Seinen lieben Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Zürich im Sommersemester 1892 begonnen und mit Sommersemester 1893 beendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. C. Schall, an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für die gütige Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit, sowie für Ueberlassung des Themas zu derselben, auszusprechen.

Historische Einleitung.

Im Jahre 1883 erhielt Cyrill Reichl, als er Kaliumxanthogenat $C^2H^5O—CS—SK$ auf Resorcin einwirken liess, einen neuen gelben Körper, den er Resorcinxanthogeïn nannte und den er nur auf seine Farbstoffnatur prüfte.

Die weitere Bearbeitung der Substanz blieb nun an die fünf Jahre liegen, bis sie von E. Lippmann 1888[1] aufs neue ganz in gleicher Weise dargestellt und untersucht wurde.

Dieser Autor hatte in Gemeinschaft mit F. Fleissner, als Analogon zur Kolbe'schen Kohlendioxydreaktion, vergeblich Schwefelkohlenstoff auf Phenolkalium unter verschiedenen Bedingungen einwirken lassen.

Als er aber an Stelle des Phenols o-Oxychinolin nahm und dem Schwefelkohlenstoff Alkohol zusetzte, erhielt er eine Dithiooxychinolincarbonsäure, $C^9H^6NO.CSSH$.

Indem aber durch Zusatz von Alkohol aus dem Oxychinolinsalz und Schwefelkohlenstoff zunächst, vor Bildung der Thiosäure, das freie Oxychinolin, neben Kaliumxanthogenat, entstand, erwies es sich als vorteilhafter, direkt Kaliumxanthogenat auf das freie Oxychinolin einwirken zu lassen, wobei alsdann die Reaktion sich nach der Gleichung:

1 Monatsh. f. Chem. IX, 296—307.

$$C^9H^6(OH)N + \begin{matrix} C^2H^5O \\ KS \end{matrix}\!\!>\!CS =$$

$$C^2H^5OH + C^9H^5(CSSK)(OH)N(I)$$

vollziehen musste. Es entstand also eine Dithiooxychinolincarbonsäure unter Alkoholabspaltung.

Bei Anwendung von Resorcin statt Oxychinolin erhielten nun Lippmann und Fleissner eine Dithioresorcincarbonsäure $C^6H^3.(OH)^2CSSH$, welche bei Erhitzen mit starker Kalilauge in ein Gemisch von Dioxylbenzoësäuren überging und mit dem Resorcinxanthogeïn von Reichl identisch war.

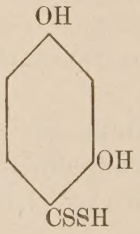
Entstehungsgleichung:

$$C^6H^4(OH)^2 + \begin{matrix} C^2H^5O \\ KS \end{matrix}\!\!>\!C=S =$$

$$C^6H^3(OH)^2(CSSK) + C^2H^5(OH).$$

Die genannten Autoren liessen ferner Kaliumxanthogenat noch auf Hydrochinon und Orcin einwirken.

Die Thio-Säure aus Resorcin wurde im folgenden Jahre 1889[1] von Lippmann als Dithio-m-oxycarbonsäure



erkannt, da sie beim Erhitzen mit Kali und wenig Wasser auf 120—140°, unter Umschlag der anfänglichen Rotfärbung der Reaktionsmasse in Braun, die β-Resorcylsäure $C^6H^3.(\overset{(1)}{OH})(\overset{(3)}{OH})(\overset{(4)}{COOH})$ von Sennhofer und Brunner[2] lieferte. Es war also die CSSH-Gruppe jedenfalls unter Bildung von Schwefel-

1 Monatsh. f. Chemie X, 617—623.
2 Siehe Ber. d. K. Ak. d. Wissensch. II. Abt. 80, 504.

verbindungen des Kaliums in die Carboxylgruppe übergegangen. (Auch die vorher erwähnte Oxychinolindithiocarbonsäure wird schon durch Kochen mit Kalilauge in die entsprechende Carbonsäure umgewandelt.)

Schliesslich stellte Lippmann noch die Dithiopyrogallolcarbonsäure dar, indem er Kaliumxanthogenat auf Pyrogallol mit dem gleichen Erfolg wie auf Resorcin einwirken liess. Damit schloss Lippmann seine Arbeit ab.

Indessen fehlte derselben noch eine naheliegende Ergänzung. Wenn auch das Analogon der Kolbe'schen Reaction, der Ersatz von CO^2 durch CS^2, sich als nicht ausführbar erwies, so war es immerhin möglich, dass das Analogon der von Sennhofer und Brunner (l. c.) entdeckten Wechselwirkung von Resorcin mit Ammoncarbonat sich durchführen liess.

Bekanntlich entsteht hierbei β-Resorcylsäure und Bistrzycki und Kostanecki haben mit gleichem Erfolg Kaliumhydrocarbonat an Stelle des Ammoncarbonats angewandt[1], welches auch schon früher Drechsel zur Gewinnung von Salicylsäure aus Phenol benutzt hatte.[2]

Nun löst sich bekanntlich Schwefelkohlenstoff in einer konz. Lösung von Kaliumsulfid und entsteht trithiokohlensaures Kalium $CS\begin{matrix}SK\\SK\end{matrix}$. Man kann nun annehmen, dass dieses Salz in Gegenwart von grösseren Wassermengen, wo es viel leichter zersetzlich als das analoge Dikaliumcarbonat $CO\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}$, und daher dem Kaliumhydrocarbonat ähnelt, in der Art auf das Resorcin wirke, dass, analog dem Kaliumxanthogenat, die Gruppe CS^2K in die Molekel des Resorcins als Austausch für 1 H-Atom eintrete und sich gleichzeitig Kaliumsulfhydrat statt Alkohol (wie bei dem Xanthogenat) abspalte.

1 Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 1984 u. 3202.
2 Journal f. prakt. Chemie 1865, 580.

$$CS\begin{matrix}SK\\SK\end{matrix} + C^6H^4(OH)^2 = C^6H^3(CSSK)(OH)^2 + KHS.$$

Natürlich würde diese Gleichung nur für diejenigen Teile des gelösten Trithiocarbonats gelten, welche nicht electrolytisch disociirt sind. Man müsste nun wissen, welches die Jonen des trithiokohlensaurem Kaliums sind, um hier die Reaktionsgleichung aufstellen zu können. Da aber bekannt ist, dass der Schwefel fast nie als Jon, wohl aber dafür die Atomgruppe SH auftritt, so wird es verständlich, warum gerade das Bestreben dieses Jon SH zu bilden (die Jonen von KHS sind HS und K) befördernd auf den Entzug eines Wasserstoffatoms aus der Resorcinmolekel und dafür stattfindenden Eintritt der CSSK-Gruppe hinwirkt.

Diese Ueberlegung veranlasste im hiesigen Laboratorium 1891 im Sommersemester Versuche über die Einwirkung von konz. Kaliumsulfhydratlösung und Schwefelkohlenstoff auf Resorcin. In der That bildete sich schon durch vierstündiges Kochen am Rückflusskühler leicht und reichlich Resorcindithiocarbonsäure. Herr stud. Ginsberger, welcher dies fand, verliess indessen sehr bald das hiesige Laboratorium und wurde ich mit der Fortsetzung der von ihm angefangenen Arbeit betraut. Es gelang mir auch, eine Reihe von Salzen der Thiosäure mit Erfolg zu analysieren, welche Lippmann und Fleissner nur qualitativ untersuchten, sowie auch einiges Neue bei der Bereitung und Umkrystallisation jener Säure aufzufinden.

Inzwischen erschien unter dem Datum des 17. Juni 1892 eine Arbeit von R. Přibram und C. Glücksmann, welche ebenfalls die Einwirkung von Thiocarbonaten auf Resorcin zum Ziele hatte, nur dass beide Autoren statt Kaliumsulfidlösung und Schwefelkohlenstoff eine 75prozentige Thiocarbonatlösung anwandten und ebenfalls im Wasserbade erhitzten. Auch hier entstand Dithioresorcincarbonsäure.

Ferner ergab sich, dass auch *α*-Naphtol mit Trithiocarbonatlösung (ähnlich wie das Oxychinolin und Xanthogenat) reagierte.

Auch dies ist von mir fast gleichzeitig gefunden worden.

Ich entdeckte weiter, dass schon durch blosse Methylierung, ferner durch Reduktion mit Zinkstaub oder Natriumamalgam in der Kälte der Schwefel sich sowohl aus der Dithiocarbonsäure, wie aus dem geschwefelten *α*-Naphtol vollständig herausnehmen liess.

Auf Grund brieflichen Uebereinkommens mit Herrn Professor Přibram habe ich mir die Verfolgung dieser letzterwähnten Reaktionen vorbehalten und bin dagegen von der weiteren Einwirkung von Kaliumsulfid und Schwefelkohlenstoff auf mehrwertige Phenole abgestanden.

In Folgendem soll davon nur das publiziert werden, was bis zur Veröffentlichuug der Arbeit von R. Přibram und Glücksmann bereits vorlag.

Resorcinditbiocarbonsäure.

$C^6H^3(\overset{1}{O}H)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{C}SSH)$

Zur Darstellung löste ich 20 gr. reines Resorcin (Schmelzp. 118°) in einer stark wässerigen Lösung von 10 Gramm Kaliumsulfid (1:15), welches ich in bekannter Weise durch Zusammengiessen gleich konzentrirter Solutionen von Kaliumsulfhydrat und Kaliumhydroxyd gewonnen hatte.

In die entstandene bräunliche Flüssigkeit wurde auf je 1 Molekül darin enthaltenes Resorcin 1 Molekül Schwefelkohlenstoff zugesetzt und anfangs drei- bis vierstündig im Einschlussrohr auf 120 bis 130° erhitzt.

Ich gelangte aber bald zur Einsicht, dass ein Einschliessen der Reactionsmasse nicht notwendig und bequemer durch 4 bis 5-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade ersetzt wird, wobei man zweckmässig auf ein Molekül Resorcin mehr als ein Molekül Schwefelkohlenstoff nimmt. Man erhält so die gleiche Ausbeute wie im Rohr.

War die für die Reaktionsdauer angegebene Zeit abgelaufen, so nahm ich den Rückflusskühler vom Kolben und liess den Schwefelkohlenstoff verdampfen. Nach dem Erkalten der Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung ein citrongelber Niederschlag ausfällt, welcher die Thiosäure vorstellt.

Eine braune Lösung und beim Ansäuern ebenfalls gelbe Niederschläge haben sowohl Lippmann und Fleissner, wie auch Přibram und Glücksmann nach ihren Methoden erhalten (s. Einleitg.)

Die ersten beiden nahmen die Thiosäure mit Bariumcarbonat oder Ammon auf, wobei eine amorphe rotbraune Substanz zurückblieb, fällten hierauf mit Säure aus und krystallisierten aus heissem Wasser um. Sie erhielten eine bei 131° unter Zersetzung schmelzende Substanz, welche noch 1 Mol. Wasser enthielt und nach Entfernung desselben bei 70—80° den auf Resorcindithiocarbonsäure berechneten Schwefelgehalt zeigte. Sie zersetzte sich aber alsdann schon bei 124 bis 125° C. 60 % Ausbeute.

Přibram und Glücksmann verdünnten vor dem Ansäuern, ätherten aus und entzogen dem Aether die Säure durch Bicarbonatlösung. Letztere wurde dann nochmals angesäuert und ausgeäthert, der Aether im Vaccuum verdunstet und der Rückstand aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert.

Der so erhaltene Körper begann über 150° zu sintern und schmolz bei 150—155°, gab aber genau die Zahlen der wasserfreien Resorcindithiocarbonsäure bei der Analyse. 45° Ausbeute.

Ich verfuhr wieder anders als die beiden Autoren und erhielt wiederum andere Resultate bezüglich der Schmelzpunktsbestimmung.

Zunächst wurde, wie bei Přibram und Glücksmann, ausgeäthert und dann die Säure aus dem Aether in Bicarbonatlösung durch Ausschütteln übergeführt. Dabei geht aber in letztere eine schmutzig-gelbe Begleitsubstanz mit hinein, welche durch nochmaliges Behandeln mit Aether ohne vorheriges Ansäuern zu entfernen ist.

Aus der Bicarbonatlösung fällte ich nun die Thiosäure mittels Salzsäure in dichten, schön citrongelben Flocken und krystallisierte sie aus 40° C. warmem Methylalkohol in folgender Weise um.

Nach der Lösung in derselben wurde soviel Wasser zugesetzt, bis eben eine Trübung eintrat und das Ganze in eine Kältemischung gestellt.

Es schieden sich gelbe, mikroskopische Krystalle ab, welche nach Wiederholung des eben beschriebenen Verfahrens schliesslich den konstanten Schmelzpunkt 139° C. besassen, also einen andern, als ihn die eben erwähnten Autoren beobachtet haben. Nur einmal gelang es, auch den Verflüssigungspunkt von 150° C. zu erhalten, unter Umständen, welche nicht wieder realisierbar waren. Da die Säure, in dem sie schmilzt, sich gleichzeitig aufbläht und zersetzt, also Verflüssigungs- und Zersetzungspunkt zusammenfallen, so handelt es sich offenbar um einen ähnlichen Fall, wie er neuerdings in der Jodosobenzoësäure vorliegt, welche P. Askenasy und V. Meyer ebensowenig auf stets gleich hohen Schmelzpunkt bringen konnten[1].

Die Analysenzahlen liessen keinen Zweifel, dass eine Resorcinthiocarbonsäure vorlag.

I. 0,1059 gr. Substanz, bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, lieferten
0,1756 gr. CO^2 entsprechend 0,0478 gr. C und
0,0283 gr. H^2O „ 0,00315 gr. H.

II. 0,1027 gr. lieferten
0,1718 gr. CO^2 entsprechend 0,046 gr. C und
0,0284 gr. H^2O „ 0,00314 gr. H.

III. 0,1232 gr. Substanz lieferten
0,3105 gr. $BaSO^4$ entsprechend 0,01264 gr. S.

IV. 0,1176 gr. Substanz lieferten
0,2913 gr. $BaSO^4$ entsprechend 0,04007 gr. S.

Berechnet für $C^6H^3(OH)^2.CSSH$		Gefunden: I.	II.	Lippmann u. Fleissner fanden:	Přibram u. Glücksmann fanden:
C^7 84	45,12%	45,13%	45,23%	—	44,91%
H^6 6	3,23%	2,96%	3,09%	—	3,37%
S^2 64	34,44%	34,61%	34,01%	34,61%	34,16%
O^2 32	17,21%	—	—	—	—
186	100,00%				

1 Ber. d. d. chem. Ges. XXVI, 1357.

Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte in Naphtalin (konstant = 70).

Prozentgehalt	Erniedrig.	Molek. Gefunden	Molek. Ber. $C^7H^6O^2S^2$
0,841	0,195	302	186
1,464	0,335	306	—

Die Säure zeigt also ähnlich wie Benzoësäure und Salicylsäure in Benzol ein zu hohes Molekulargewicht. Leider war Eisessig der Löslichkeitsverhältnisse halber nicht verwendbar.

Das citrongelbe Pulver der Säure zeigt sich bei starker Vergrösserung als aus kleinen, durchsichtigen, weissgelblichen Nädelchen bestehend, untermischt mit winzigen, bruchstückartigen Individuen von dunklerer Färbung.

Die Säure löst sich in heissem Wasser, Eisessig, kochendem Benzol, Toluol und Xylol reichlich, aber stets unter Schwefelwasserstoffentwicklung, was jedenfalls beginnende Zersetzung andeutet. Da Lippmann und Fleissner ihre Säure aus Wasser umkrystallisierten, so mag sie wohl den niedrigen Schmelzpunkt einer durch Einwirkung des Wassers in geringer Menge entstandenen, aber hartnäckig anhaftenden Substanz verdanken. Von Aether und Chloroform, wie von mässig warmem Methyl- und Aethylalkohol wird die Substanz ohne merkbare Schwefelwasserstoffentwicklung aufgenommen, allein es gelang nicht, sie aus diesen Flüssigkeiten wieder krystallinisch abzuscheiden. Dagegen glückte, wie erwähnt, die Umkrystallisation aus wässrigem Methylalkohol.

Die Thiosäure nimmt beim Liegen an der Luft an Gewicht zu. Da sie nach Lippmann und Fleissner mit 1 Molekul Krystallwasser anzuschiessen vermag (s. S. 11), so erklärt sich jene Gewichtszunahme befriedigend durch Wasserentziehung aus der Luft.

Von den Salzen der Säure sind das Blei-, Kupfer-, Silber- und Zinksalz zum ersten Mal analysiert worden.

Mit Ausnahme des letztgenannten sind alle in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich. Lippmann und Fleissner bezeichnen Pb-, Ag-, Cu-Salze als dunkelbraune, amorphe, leicht zersetzliche, desshalb unerquickliche Niederschläge.

Nach dem Trocknen bei 105° erscheinen Kupfer- und Silbersalz schwarz, das Bleisalz rotbraun und das Zinksalz hellrot. Sie lassen sich nicht umkrystallisieren und mussten daher durch Wechselzersetzung des Ammonsalzes der analysenreinen Thiosäure mit den betreffenden Metallsalzen dargestellt werden.

Die in Ammoniak gelöste und in kleinem Ueberschuss damit versetzte Thiosäure dampfte ich vorsichtig auf gelinde erwärmtem Wasserbad soweit ein, bis sich eben wieder Säure auszuscheiden begann, liess erkalten, filtrierte und versetzte dann mit dem Metallsalz solange noch Fällung stattfand, worauf mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Hierauf erfolgte nochmaliges Auskochen mit siedendem Alkohol und dann Verbleiben des Rückstandes im Trockenkasten bei 105° C. bis zur Gewichtskonstanz.

Silbersalz, $C^6H^3(OH)(OAg)(CSSAg)$.

Mit Silbernitrat als rotbraunen Niederschlag erhalten. Wurde in einer schwer schmelzbaren Röhre im Sauerstoffstrom verbrannt und nachher Wasserstoff bis zur vollständigen Reduktion darübergeleitet.

0,1476 gr. Substanz ergaben 0,0804 gr. Silber.

Berechnet für $C^7H^4O^2S^2Ag^2$		Gefunden:
Ag.	54,09 %	54,47 %

Kupfersalz, $C^6H^3(OH)\begin{matrix}O\\CSS\end{matrix}Cu$.

Feucht gleichfalls von rotbrauner Farbe. Zur Analyse mit konzent. Salpetersäure (Fresenius) behandelt.

I. 0,1931 gr. Substanz ergaben
0,0592 gr. CuO entsprechend 0,04721 gr. Cu.
II. 0,2123 gr. Substanz ergaben
0,0658 gr. CuO entspechend 0,05249 gr. Cu.

Berechnet für $C^7H^4O^2S^2Cu$		Gefunden:	
		I.	II.
Cu	25,30 %	24,45 %	2474 %

Bleisalz, $C^6H^5(OH)\langle{}^{O}_{CSS}\rangle Pb$.

Mit Bleiacetat in feuchtem Zustand als braungelber Niederschlag erhalten. Nach dem Glühen mit conc. Schwefelsäure ergaben
0,1839 gr. Substanz
0,0436 gr. $PbSO^4$ entsprechend 0,09571 gr. Pb.

Berechnet für $C^7H^4O^2S^2Pb$		Gefunden:
Pb	52,87 %	52,04 %

Zinksalz, $C^6H^3(OH)\langle{}^{O}_{CSS}\rangle Zn$

Auf Zusatz von Zinksulfat als roter Niederschlag ausfallend. Zur Analyse mit rauchender Salpetersäure auf 150° erhitzt und das gelöste Zink als Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron bestimmt.
0,2170 gr. lieferten
0,068 gr. ZnO entsprechend 0,05457 gr. Zn.

Berechnet für $C^7H^4O^2S^2Zn$		Gefunden:
Zn	26,09 %	25,11 %

Dieses Salz ist, wie bereits erwähnt, etwas in kochendem Alkohol und heissem Wasser löslich, scheidet sich aber beim Erkalten nicht oder nur sehr unvollständig aus.

Betrachtet man die Formeln der Salze, so findet man sie übereinstimmend. Es beteiligt sich die CSSH-Gruppe und eines der beiden Hydroxyle, wahrscheinlich das benachbarte, an der Salzbildung.

Versuch zur Darstellung des Methylesters der Resorcinthidiocarbonsäure.

(Umwandlung in β-Resorcylsäuremethylester.)

Um den noch unbekannten Methylester zu bereiten, erwärmte ich 1 Molek. der Säure mit konz. alkoholischer Kalilösung und einem Ueberschuss an Jodmethyl (über drei Mol.) vier- bis fünfstündig am Rückflusskühler und säuerte möglichst schwach an. Nach Verjagung von Alkohol und Jodmethyl mittelst Wasserdampf blieb ein schwarzes Oel im Destillationskolben, das ausgeäthert grösstenteils zwischen 281—285° versiedete. Die Fraktion enthielt aber keinen Schwefel mehr und konnte daher einen β-Resorcylsäuremethylester vorstellen.

Um zu erfahren, ob nur durch das alkoholische Kali der Schwefel aus der Thiocarbonsäure vor der Methylierung oder gleichzeitig mit Eintritt der letzteren abgespalten sei, wurde Thiocarbonsäure mit alkoholischem Kali von der gleichen Konzentration, wie sie bei der Methylierung vorhanden war, mehrstündig auf dem Wasserbad und rückfliessend erhitzt.

Alsdann blies ich den Alkohol durch eingeleiteten Wasserdampf ab und säuerte nach Erkalten an. Die Thiosäure fiel unverändert aus. Demnach muss der Vorgang der Entschwefelung entweder durch Substitution von Methyl für den Wasserstoff der CSSH-Gruppe oder später bei Destillation des erhaltenen Rohöls vor sich gegangen sein.

Um dies zu entscheiden, wurde nach vollzogener Methylierung, ohne vorher anzusäuern, mit Wasserdampf Jodmethyl und Alkohol entfernt und dann erst Säure zugesetzt. Die durch die Einleitung von Wasserdampf

in die alkoholische Lauge beabsichtigte Verseifung des oben erwähnten, für ,ß-Resorcylsäuremethylester gehaltenen Oeles, vollzog sich wie erwartet, und fielen beim Ansäuern unter Schwefelwasserstoffentwicklung gelblichweisse Flocken aus, welche sich alsbald als ,ß-Resorcylsäure erwiesen.

Der Nachweis derselben wurde durch Umkrystallisation der gelblichen Flocken aus verdünntem Alkohol erbracht, man erhielt den konstanten Schmelzpunkt 205° C. Auch die rote Färbung mit Eisenchlorid wurde erhalten.

0,1115 gr. Substanz ergaben:
0,2234 gr. CO^2 entsprechend 0,06093 gr. C und
0,0455 gr. H^2O „ 0,005055 gr. H.

	Berechnet für $C^6H^3(OH)^2COOH$		Gefunden:
C^7	84	54,55 %	54,64 %
H^6	6	3,89 %	4,33 %
O^4	64	41,56 %	—
	154	100,00 %	

so dass an dem Vorliegen von ,ß-Resorcylsäure kein Zweifel mehr sein kann.

Demnach genügt es, die Dithioresorcylcarbonsäure auf dem Wasserbad mit alkoholischem Kali zu methylieren und das entstandene Produkt zu verseifen, um ihr allen Schwefel zu entziehen, eine Thatsache, welche sowohl Lippmann und Fleissner, wie Přibram und Glücksmann entgangen ist.

Diese Thatsache ist insofern interessant, als sie beweist, wie locker die Bindung der Schwefelatome unter Umständen in der Thiosäure zu werden vermag und bewog mich diese Ueberlegung, Reduktionsmittel auf die Thiosäure einwirken zu lassen, in der Hoffnung, ihr auch dadurch leicht allen Schwefel entziehen zu können.

Zunächst aber habe ich die schon von Lippmann und Fleissner beobachtete Umwandlung der Dithiocarbonsäure in β-Resorcylsäure durch schmelzendes Kali wiederholt.

Umwandlung der Dithioresorcincarbonsäure durch schmelzendes Kali in β-Resorcylsäure.

(Paroxysalicylsäure.)

Die schon von Lippmann (l. c.) beobachtete Umwandlung geht verhältnissmässig glatt vor sich, wenn man Thiosäure mit Kali unter Zusatz von ein paar Tropfen Wasser im Silbertiegel zusammenschmilzt.

Die zuerst (durch Ausscheidung von Schwefelsilber) dunkelbraun bis schwarz werdende Schmelze nimmt alsbald eine rotbraune Färbung an, worauf man erkalten lässt, in Wasser aufnimmt und das gebildete Schwefelsilber abfiltriert. Beim Ansäuern erhält man unter Schwefelwasserstoffentwicklung eine milchige Flüssigkeit, welche man ausäthert, den Aether alsdann mit Natriumbicarbonatlösung schüttelt, diese ansäuert und wieder mit Aether extrahiert. Der letztere Verdunstungsrückstand, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, liefert reine β-Resorcylsäure.

Reduktion der Resorcindithiocarbonsäure.

1) Mittelst Zinkstaub in alkalischer Lösung.

Da die Dithiosäure bei der Methylierung ihren gesamten Schwefel leicht abgibt (s. S. 16), so vermuthete ich, wie erwähnt, dass dies vielleicht auch bei Hydrierung der Fall sein würde.

Dann aber konnte man, etwa gemäss der Gleichung:

$$C^6H^3(\overset{1}{O}H)(\overset{3}{O}H)\overset{4}{C}SSH + 3H^2 = C^6H^3(\overset{1}{O}H)(\overset{3}{O}H)\overset{4}{C}H^3 + 2SH^2 \quad (1)$$

zu dem Knecht'schen Kresorcin gelangen.[1]

Damit wäre in die Resorcinmolekel durch einfaches Erwärmen derselben mit Kaliumsulfidlösung und Schwefelkohlenstoff bei Wasserbadwärme, sowie Reduktion der alsdann entstehenden Thiosäure die Methylgruppe eingeführt, und somit ein interessantes Analogon der bekannten Fittig'schen Reaktion geschaffen worden.

In der That erhielt ich bei Reduction der Dithiosäure vermittelst Zinkstaub in alkalischer Lösung einen schwefelfreien Körper, dessen Verhalten dem des Kresorcins, soweit untersucht werden konnte, ähnelte und dessen Atomzahlenverhältnis das gleiche war.

Jedoch entstand jener schwefelfreie Körper nicht immer, dagegen an seiner Stelle noch schwefelhaltige Verbindungen, von denen es mir gelang, eine zur Analyse zu bringen.

Ich will deren Darstellung zunächst beschreiben.

10 gr. Resorcindithiocarbonsäure löste ich in 30 bis 40 ccm. starker Natronlauge, setzte gehörig Zink-

1 Lieb. Ann. 215, 92.

staub hinzu und erwärmte 4—6 Stunden auf dem Wasserbade.

Die anfangs tiefrote Farbe der Solution geht allmählig in das Braune über. Nach Verlauf der angegebenen Zeit filtrierte ich durch Asbest, Glaswolle oder gutes Filtrierpapier vom Zinkstaub ab und säuerte das Filtrat an, unter Verdünnung mit dem gleichen Volumen Wasser.

Alsdann fällt ein roter, harzig-flockiger Niederschlag aus, ohne dass sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Letzterer trat aber sofort bei Uebergiessen des Zinkstaubs auf dem Filter auf. Der, der reduzierten Thiosäure entzogene Schwefel war demnach an das Zink getreten.

Der erwähnte harzig-flockige Niederschlag stellt ein Gemenge schwefelhaltiger Substanz vor, deren Trennung ich auf folgende Weise versuchte.

Da der Niederschlag nicht umzukrystallisieren war, und bei der trockenen Destillation nur Spuren eines teilweise festwerdenden, in Ligroïn unlöslichen Oeles lieferte, so acetylierte ich ihn durch 10 Minuten langes Kochen mit Essigsäureanhydrid. Nach Zerstörung desselben durch siedendes Wasser erhält man rote Flocken, die, wie folgt, weiter behandelt werden.

Ich zog zunächst wiederholt mit kleinen Mengen verdünnten, siedenden Eisessigs aus und fällte alsdann den jedesmaligen Auszug für sich mit Wasser. Es resultierten rötlichbraune Flocken, deren Schmelzpunkt ich nach dem Filtrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf dem Wasserbad bestimmte. Mit jedem neuen Auszug stieg der Verflüssigungspunkt, war letzterer um etwa 20° höher geworden, so vereinigte ich die Fällungen aus allen Auszügen und krystallisierte aus Eisessig um, wobei ich einen roten, bei 125 bis 130° konstant schmelzenden Körper, allerdings mit zu geringer Ausbeute erhielt, um ihn analysieren zu können.

Bei dem Auskochen des acetylierten Niederschlags mit verdünntem Eisessig bleibt eine schwarze Masse zurück, welche eine weitere neue Verbindung enthält.

Zur Abscheidung derselben löst man die Masse in möglichst wenig reinem Eisessig und stellt in eine Kältemischung. Es fällt ein braunroter Niederschlag aus, der selbst im Exsiccator sich alsbald schwarz färbt und klebrig wird.

Man filtriert von diesem Niederschlag ab und fällt im Filtrat die neue, schwefelhaltige Verbindung mit viel Wasser, worauf man sie aus warmem Eisessig (unter Zusatz von Wasser bis zur eben beginnenden Trübung durch Krystallabscheidung) umlöst.

Man erhält schliesslich den konstanten Verflüssigungspunkt 180—185°. (Ein schärferer war nicht zu erlangen, da die Substanz nicht eigentlich niederschmilzt, sondern sich in zähe, an der Wand des Capillarröhrchens hängenbleibenden Tröpfchen umwandelt.)

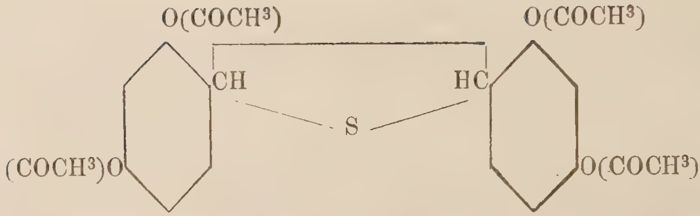
I. 0,1267 gr. Substanz ergaben bei 100° getrocknet:
0,2726 gr. CO^2 entsprechend 0,07435 gr. C und
0,0520 gr. H^2O „ 0,00577 gr. H.

II. 0,1030 gr. Substanz lieferten
0,2227 gr. CO^2 entsprechend 0,06073 gr. C und
0,0418 gr. H^2O „ 0,00464 gr. H.

III. 0,1664 gr. Substanz ergaben
0,0714 gr. $BaSO^4$ entsprechend 0,00982 gr. S.

	Berechnet für $C^{22}H^{20}O^8S$		Gefunden: I.	II.	III.
C^{22}	264	59,46%	58,67%	58,96%	—
H^{20}	20	4,50%	4,55%	4,55%	—
S	32	7,21%	—	—	5,90%
O^8	128	28,83%	—	—	—
	444	100,00%			

Die Bruttoformel $C^{22}H^{20}O^8S$ ist wohl jedenfalls zunächst aufzulösen in $[C^6H^3(O.COCH^3)^2.CH]^2S$ und lässt vielleicht folgende schematische Anordnung vermuten:



Demnach wären aus 2 Molekeln Resorcindithiocarbonsäure = $2C^6H^3(OH)(OH)CSSH$ oder einer Doppelmolekel (s. Mol.-Gew.-Best. S. 13) aller Schwefel bis auf 1 Atom derselben ausgetreten und hätte im Falle der zwei normalen Moleküle Verbindung der letzteren mit Hülfe des noch vorhandenen Schwefelatoms stattgefunden.

Die neue Substanz ist in Ligroïm nicht, sehr schwer in warmem Aether, Alkohol, Xylol, etwas in kaltem Eisessig, reichlich aber in heissem Benzol und siedendem Eisessig löslich.

Die Ausbeute ist gering.

Bei der schon beschriebenen Reduction der Dithiocarbonsäure mit Zinkstaub und Natronlauge ereignet es sich zuweilen, dass statt des bereits erwähnten roten, harzig-flockigen Niederschlages ein weisser, von gleicher Beschaffenheit, durch das Ansäuern der von Zinkstaub abfiltrierten, alkalischen Lösung gefällt wird.

Dieses weisse Präcipitat, dessen Entstehungsbedingungen genau zu ermitteln mir nicht gelang, ist schwefelfrei und liefert acetyliert und behandelt, wie schon angegeben, einen Körper von dem Atomzahlenverhältnis des

Acetylierten Kresorcins,

$C^6H^3(O.COCH^3)^2CH^3$ oder $C^6H^3O(COCH^3)^2CH^2$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad |$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad C^6H^3O(COCH^3)^2CH^2$

Da dasselbe mittelst Zinkstaub und Natronlauge nicht immer sicher zu erhalten war, so habe ich andere Reductionsmittel versucht und gefunden, dass Natriumamalgam zu dem gewünschten Ziele führt.

2) Reduktion der Dithiocarbonsäure mit Natriumamalgam.

10 gr. Säure wurden in 30—40 ccm. verdünnter Natronlauge gelöst und festes Natriumamalgam in reichlicher Menge, etwa 10—12 Stunden, darauf einwirken gelassen. Die dunkelrotgelbe Lösung hatte dann eine weit hellere Farbe angenommen; nach dem Abfiltrieren von Amalgam und Quecksilber säuerte ich nach entsprechender Verdünnung an.

Es entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff und fällt eine zähe, gelbliche, schwefelfreie Masse in harzigen Flocken aus.

Alle Versuche, dieselbe in analysierbare Form zu bringen, scheiterten, wie im Falle des Niederschlags bei der Reduktion mit Zinkstaub (s. S. 20).

Ich schlug daher schliesslich den gleichen Weg wie dort ein, acetylierte, wie bereits angegeben, und trennte das Gemisch verschiedener Körper auf gleiche Weise, wobei ich ebenfalls nur einen Körper in zur Analyse genügender Menge isolieren konnte.

Indem ich die acetylierte Masse mit verdünntem, siedendem Eisessig auszog, den Auszug mit Wasser fällte und die Fällungen, deren Schmelzpunkte in gewaschenem, wasserbadtrockenem Zustand innerhalb 20° variierten, aus verdünntem, siedendem Eisessig umkrystallisierte, erhielt ich eine bei 105—112° konstant schmelzende Verbindung. In schärferen Grenzen war der Verflüssigungspunkt nicht zu erhalten, da dieselben Erscheinungen eintraten, wie bei dem bei 180—185° liquid werdenden, analysierten Körper (s. S. 21). Die neue Verbindung besitzt das Atomzahlenverhältnis des noch nicht dargestellten diacetylierten Kresorcins.

0,0964 gr. Substanz gaben:
0,2229 gr. CO^2 entsprechend 0,06079 gr. C und
0,0490 gr. H^2O „ 0,00544 gr. H.

	Berechnet für $C^6H^3(O.COCH^3)^2CH^3$		Gefunden:
C^{11}	132	63,46%	63,06%
H^{12}	12	5,76%	5,64%
O^4	64	30,78%	—
	208	100,00%	

Schwer in warmem Alkohol und Aether lösliches, aber reichlich von warmem Benzol aufgenommenes, weisses Pulver, welches unter dem Mikroskop aus undeutlichen krystallinischen Gebilden besteht.

Der hohe Schmelzpunkt des Diacetats (das vom Resorcin ist flüssig) weist aber auf ein höheres Mol.-Gew. hin.[1] Leider war die Ausbeute zu klein, um dies näher zu untersuchen.

Bei der Verseifung mit konz. Natronlauge färbt sich diese rot und es fällt beim Ansäuern ein bräunlicher, gelatinöser Niederschlag in geringer Menge. Das davon ablaufende Filtrat ergibt ausgeäthert ein teilweise fest und krystallinisch werdendes Oel, welches erst in heissem Wasser und dann nicht ohne Rest löslich ist.

Mit Eisenchlorid entsteht keine blaugrüne und mit Ammoniak nur eine ganz schwach rosenrote Färbung, ebenso erzeugt Zusatz von Chlorkalklösung keinen gelben Ton.

Nun wird für eine wässrige Kresorcinlösung angegeben, dass sie sich, mit etwas Natronlauge versetzt, an der Luft erst rosarot, dann bräunlich färbt, mit Ammoniak rötlich und zuletzt blau, mit Eisenchlorid einen grünblauen unbeständigen, mit Chlorkalklösung einen gelben Ton annimmt.

[1] Dieses könnte vielleicht verdoppelt werden, da ja die Resorcindithiocarbonsäure auch genähert das doppelte Molek.-Gew. besitzt (s. S. 13) Wir hätten also statt $C^6H^3(O.COCH^3)^2CH^3$ zu schreiben $C^6H^3(OCOCH^3)CH^2$ / $C^6H^3(O.COCH^3)CH^2$, womit alsdann auch der gefundene Wasserstoffgehalt besser stimmt.

Man sieht also, wie sich im Verhalten des neuen Körpers eine, wenn auch nur sehr geringe Uebereinstimmung mit Kresorcin zeigt. Zur Darstellung eines Fluoresceïns reichte die Substanz nicht mehr.

Ich kam nun auf den Gedanken, da trotz der grossen angewandten Menge Dithiocarbonsäure die Ausbeute an neuer diacetylierter Verbindung so klein ausfiel, ob nicht beim Ansäuern der mit Natriumamalgam und auch mit Zinkstaub reduzierten Dithiocarbonsäurelösung, nach Ausfällung und Abfiltration des weissen bezw. roten Niederschlags, in dessen ablaufendem Filtrat reichlich Kresorcin vorhanden sein möchte (da dieses bekanntlich leicht aufnehmbar in Wasser ist und trotz des beim Ansäuern gebildeten Kochsalzes in Lösung bleiben konnte).

In der That gaben die erwähnten Filtrate reichlich rotbraune Niederschläge mit überschüssigem Bromwasser, verhielten sich also wie dies für eine wässerige Kresorcinlösung angegeben wird.

Da ein dem Pentabromresorcin ähnliches Bromderivat dabei gebildet sein konnte, ersteres aber mit Essigsäureanhydrid in das wohl charakterisierte Tribromresorcindiacetat übergeht, habe ich die erhaltenen Niederschläge acetyliert (nach bereits angegebener Methode). Dabei ergab sich ein gelblich weisser Körper, der zuerst mit verdünntem Eisessig ausgekocht wurde und alsdann durch Umkrystallisation aus reinem Eisessig den bleibenden Schmelzpunkt 215—220° C. erhielt.

Die Analyse zeigte aber merkwürdigerweise statt der erwarteten Di- oder Tribromverbindung mit aller Bestimmtheit das Vorliegen eines diacetylierten Monobromderivats, $C^6H^2Br(CH^3)(OCOCH^3)^2$.

I. 0,1022 gr. wasserbadtrockene Substanz ergaben
0,1721 gr. CO^2 entsprechend 0,04693 gr. C und
0,0338 gr. H^2O „ 0,00376 gr. H.

II. 0,1075 gr. Substanz lieferten
0,1745 gr. CO^2 entsprechend 0,04870 gr. C und
0,0360 gr. H^2O „ 0,004 gr. H.

III. 0,1170 gr. Substanz ergaben:
0,0745 gr. Ag.Br. entsprechend 0,03170 gr. Br.

	Berechnet für $C^6H^2Br(CH^3)(OCOCH^3)^2$		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C^{11}	132	45,99%	45,92%	45,35%	—
H^{11}	11	3,85%	3,67%	3,72%	—
Br	80	27,87%	—	—	27,09%
O^4	64	22,29%	—	—	—
	287	100,00%			

Auch hier liegt der Schmelzpunkt der neuen noch nicht dargestellten Verbindung (215—220°) merkwürdig hoch, wenn man bedenkt, dass dies nur eine Methylgruppe weniger und zwei Brom mehr enthaltende Tribromresorcindiacetat bei 114° schmilzt. Es scheint, als ob statt der Formel $C^6H^2Br(CH^3)(OCOCH^3)^2$ vielleicht die verdoppelte: $\begin{matrix} C^6H^2Br(OCOCH^3)^2CH^2 \\ | \\ C^6H^2Br(OCOCH^3)^2CH^2 \end{matrix}$ richtiger wäre, welche etwas weniger Wasserstoff (3,49%) fordert, aber alsdann nicht viel schlechter als die oben berechneten eingeschriebenen Prozente der Formel $C^6H^2Br(OCOCH^3)^2CH^3$ mit dem Analysenresultat harmoniert. Indessen gelang mir eine einwurfsfreie Molekulargewichtsbestimmung des neuen Körpers nicht, dessen Löslichkeit in Aether, Alkohol, Benzol selbst in der Wärme nur eine geringe ist. Am reichlichsten nimmt siedender Eisessig auf.

Ob man es nun mit di- oder monomolekularem Kresorcin zu thun hat, so steht doch die Thatsache, dass ein Kresorcinderivat nach Analyse und Verhalten vorliegt, über allem Zweifel fest und damit ist die am Eingang des Reduktionskapitels erwähnte interessante Möglichkeit bestätigt, dass es gelingt, Methyl- oder Methin in den Resorcinkern bei Was-

serbadwärme auch auf andere Weise einzuführen, als durch Zusammenbringen eines jodierten, methylierten Dioxybenzols mit Jodmethyl und Natrium nach Fittig.

Einwirkung von Kaliumsulfidlösung und Schwefelkohlenstoff auf α-Naphtol.

Auf 40 gr. reines α-Naphtol liess ich 28—30 gr. Kaliumsulfid in wässriger Lösung von bereits angegebener Konzentration (S. 10) und ausserdem 40—50 gr. Schwefelkohlenstoff einwirken. Erhitzt man diese Mischung 10—12 Stunden rückfliessend auf dem Wasserbad, so wandelt sich die anfänglich braune Färbung der Flüssigkeit in dunkelrot um. Man lässt nun erkalten, verjagt unangegriffenen Schwefelkohlenstoff durch Erwärmen im offenen Kolben, filtriert nach einigem Stehenlassen von etwa sich ausscheidendem α-Naphtol und wäscht 1—2mal mit Wasser nach.

Das mit Wasser verdünnte und mit Salzsäure angesäuerte Filtrat liefert unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff einen roten Niederschlag, welcher zur Entfernung beigemengten Naphtols mit viel Wasser auszukochen ist.

Die ausgekochte rote Substanz enthält nun:

1) Eine Säure oder sich wie eine Säure gegen Bicarbonatlösung verhaltenden gelben Körper.
2) Eine rote, von Bicarbonatlösung nicht aufgenommene Verbindung.

Die letztere bleibt zurück, wenn man den erwähnten, mit Wasser ausgekochten roten Niederschlag mit Bicarbonatlösung kurze Zeit auf gelinde erwärmtem Wasserbad behandelt. In die Bicarbonatlösung geht Körper Nr. 1.

Der ungelöst bleibende (Nr. 2) stellt ein

Geschwefeltes α-Naphtol

$[C^{10}H^7(OH)CS^2]^2 = (C^{11}H^6OS^2)^2$

vor, in welches noch ein Kohlenstoffatom eingetreten ist. Man trocknet die stark wasserhaltige Verbindung nach Abfiltration von der Bicarbonatlösung und Auswaschung auf dem Tonteller, hierauf bei 70—80° C. und zieht nun so lange mit kochendem Aether aus, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr ändert. Derselbe lag für verschiedene Darstellungen bei 242—245° und waren die analytischen Daten für dieselben konstant.

Die Umkrystallisation aus irgend einem Lösungsmittel gelang trotz vielfältiger Bemühungen nicht.

Die bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung lieferte folgende Resultate:

I. 0,1506 gr. Substanz lieferten
0.3319 gr. CO^2 entsprechend 0.09052 gr. C und
0,0464 gr. H^2O „ 0.00515 gr. H.

II. 0,1241 gr. Substanz lieferten
0.2609 gr. $BaSO^4$ entsprechend 0.03582 gr. S.

III. 0.1123 gr. Substanz lieferten
0.2451 gr. CO^2 entsprechend 0,06845 gr. C und
0,0331 gr. H^2O „ 0,0036 gr. H.

IV. 0,1124 gr. Substanz lieferten
0,2339 gr. $BaSO^4$ entsprechend 0.03212 gr. S.

Berechnet für

a. $[C^{11}H^6OS^2]^2$			b. $[C^{11}H^7OS^2]^2$			c. $[C^{11}H^6OS^2]^2$		
C^{11}	132	60,00%	C^{11}	132	60,28%	C^{11}	132	60,55%
H^6	8	3,64%	H^7	7	3,20%	H^6	6	2,75%
S^2	64	29,09%	S^2	64	29,22%	S^2	64	29,36%
O	16	7,27%	O	16	7,30%	O	16	7,34%
	220	100,00%		219	100,00%		218	100,00%

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C	60,10%	59,52%	—	—
H	3,42%	3,28%	—	—
S	—	—	29,02%	28,57%
O	—	—	—	—

Aus den soeben mitgeteilten analytischen Daten liess sich die Anzahl der in der neuen Substanz enthaltenen Wasserstoffatome nur mutmasslich zu 6—8 bestimmen. Dagegen geht mit voller Sicherheit aus den erhaltenen Werthen hervor, dass nur ein Kohlenstoffatom und zwei Schwefel eingetreten sind. Das Naphtolmolekül wird bei der Reaction sicher nicht zerstört, sondern nur substituiert. Es kann sich also nur um folgende mögliche Verbindungen handeln:

$[C^{10}H^{6}OS]^2 = 68,18\%$ C	$[C^{11}H^{6}OS^{3}]^2 = 52,38\%$ C
$[C^{10}H^{6}OS^{2}]^2 = 57,69\%$ C	$[C^{12}H^{6}OS]^2 = 72,00\%$ C
$[C^{11}H^{8}OS]^2 = 70,21\%$ C	$[C^{12}H^{6}OS^{2}]^2 = 62,07\%$ C
$[C^{11}H^{6}OS^{2}]^2 = 60,00\%$ C	$[C^{12}H^{6}OS^{3}]^2 = 54,54\%$ C

Es sind bei den angeführten Formeln 8 statt 6 Wasserstoffatome angenommen. Ein Blick auf vorstehende Zahlen lässt erkennen, dass eine Differenz von 2 H-Atomen das zu Tage tretende Ergebnis nicht beeinflusst. Wie man sofort bemerkt, kann die neue Substanz nur die Formeln $[C^{11}H^{6}OS^{2}]^2$ oder $[C^{11}H^{6-7}OS^{2}]^2$ besitzen[1], erstere ist aber, wenn man keinen Wasserstoffaustritt aus dem Naphtol bei Einwirkung von CS^2 und KHS annehmen will, die wahrscheinlichste.

Der neue Körper stellt ein rotes, mikrokrystallinisches Pulver dar. Er ist in heissem Benzol zwar reichlich löslich, fällt aber erst auf Zusatz von Essigsäureäthylester und dann nur sehr langsam und unvollständig aus. Bei der ersten auf diese Weise ausgeführten Umkrystallisation bleibt der erwähnte Schmelzpunkt 242—245° C. erhalten und steigt sogar etwas

1 Gründe für die Verdopplung der Formeln (S. 31).

bei Wiederholung der Operation, zugleich tritt aber eine zunehmende Veränderung des Aussehens ein, indem die Farbe aus rot in dunkelrot bis braun umschlägt und das Endresultat ist Verschmierung.

Beim Lösen in Eisessig bleibt stets ein kleiner Rückstand, auch fällt bei Erkaltung der Körper nur langsam und sehr unvollständig aus. Verdünnter Eisessig löst zu wenig.

Aus heissem Nitrobenzol glaubte ich anfänglich umlösen zu können, allein auch hier wurden die erhaltenen Anschüsse sehr bald weich, der Schmelzpunkt stieg auf 250—251° und eine vorgenommene Verbrennung erwies Zunahme des Kohlenstoff- und Abnahme des Schwefelgehalts gegenüber der aufgestellten Formel $[C^{11}H^8OS^2]^2$.

Es spaltet sich also bei Aufnahme in heissen Lösungsmitteln offenbar leicht Schwefel ab. Schütteln mit Kupferpulver in gelöstem Zustand, um diesen Prozess abzukürzen und zu einer Substanz von bleibender Zusammensetzung zu gelangen, war fruchtlos.

Das geschwefelte Naphtol ist kaum löslich selbst in warmem Aether, nimmt, der Luft ausgesetzt, allmählich an Gewicht zu, wobei sich auch die Farbe ändert und zeigt in wässrig alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung.

Bei der bereits erwähnten Darstellung dieses Körpers ist zu beachten, dass man um so weniger davon erhält, je mehr man die angegebene Reactionsdauer über 10—12 Stunden ausdehnt. Erhitzt man zu kurz, so fällt beim Ansäuern der Reaktionsmasse statt des roten Niederschlags ein dunkelgefärbtes Oel aus. Man ätherт dann am besten aus, verdampft den Aether und nimmt den klebrigen Rückstand in wenig Alkohol auf. Aus letzterem setzt sich dann sofort oder in kurzer Zeit ein körniger Niederschlag ab, welcher mit Essigsäure und darauf gut mit Aether ausgekocht, wiederum das geschwefelte Naphtol vom Schmelzpunkt 243

bis 245° C. liefert. Die Ausbeute an demselben ist eine gute.

Das geschwefelte Naphtol löst sich mit intensiv-roter Färbung in fixen Alkalien und Ammoniak, enthält also noch die Hydroxylgruppe des Naphtols. Es liefert demgemäss auch eine Acetylverbindung, die alsbald zu besprechen sein wird.

Dagegen wird die Substanz von Natriumbicarbonatlösung nicht aufgenommen.

Die neue Substanz stellt also keine Dithiosäure vor.

Sie ist zwar nach den Analysen als α-Naphtol aufzufassen, in dessen Molekel die CS^2-Gruppe eingetreten:

$$C^{10}H^8O + CS^2 = C^{11}H^8OS^2$$

genau so wie die Resorcindithiocarbonsäure (S. 7) als Resorcin betrachtet werden darf, welches ebenfalls den CS^2-Atomkomplex aufgenommen hat:

$$C^6H^6O^2 + CS^2 = C^6H^4O^2.CSSH.$$

Allein ein und dieselbe Gruppe CS^2 muss sich in beiden Fällen ganz verschieden in die betreffenden Molekeln des Naphtols und Resorcins eingelagert haben.

Während im Falle des Resorcins eine Säure sich gebildet hat, haben wir es hier mit einem Phenol zu thun, dessen hoher Schmelzpunkt (248° gegen das bei 96° sich verflüssigende α-Naphtol) die Vermutung erwecken muss, dass eine Verdoppelung des Molekulargewichts stattgefunden hatte.

$$2\,C^{10}H^8O + 2\,CS^2 = [C^{11}H^8OS^2]^2.$$

Eine auf Anlass dieser Vermutung hin ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab in der That höhere als der Formel $C^{11}H^8OS^2$ entsprechende Werte; doch waren die erhaltenen Zahlen, offenbar auf Grund von Zersetzung des neuen Körpers im geschmolzenen Naphtalin, so unregelmässig, dass ich auf ihre Mitteilung verzichte.

Acetylverbindung des geschwefelten Naphtols.

$[C^{11}H^7OS^2(COCH^3)]^2$.

Zur Darstellung derselben werden halbstündig etwa 1—2 gr. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis zum Sieden desselben erhitzt. Anfangs tritt Lösung ein, alsbald aber fällt ein roter, körniger Niederschlag noch während des Kochens aus.

Da sich dieser Niederschlag in allen angewendeten Lösungsmitteln als nahezu unlöslich erwies, demzufolge auch nicht umkrystallisiert werden konnte, so musste bei der Bereitung des Acetylderivats von analysenreiner Substanz ausgegangen werden. Dieselbe wurde mit Essigsäureanhydrid, wie angegeben, behandelt und nach dem Zerstören des letzteren durch Kochen mit Wasser, Auswaschen und Verdrängen des Waschwassers mit Aether, mit letzterem noch ein- bis zweimal kochend ausgezogen.

Der verbleibende Rückstand schmolz alsdann bei 245—246° C., also fast gleich hoch wie die Ausgangssubstanz und war in Natronlauge selbst bei gelindem Erhitzen unlöslich geworden, welches Verhalten die vollzogene Acetylierung anzeigte.

Die Analyse stimmte auf eine Monoacetylverbindung noch am besten.

I. 0,1087 gr. Substanz ergaben wasserbadtrocken:
0,2384 gr. CO^2 entsprechend 0,06502 gr. C und
0,0394 gr. H^2O „ 0,00438 gr. H.

II. 0,0867 gr. Substanz ergaben
0,1475 gr. $BaSO^4$ entsprechend 0,02025 gr. S.

	Berechnet für					Gefunden
a. $[C^{11}H^7OS^2(COCH^3)]^2$			b. $[C^{11}H^6OS^2(COCH^3)^2]^2$			
C^{13}	156	59,54%	C^{15}	180	59,21%	59,80%
H^{11}	10	3,82%	C^{12}	12	3,95%	4,02%
S^2	64	24,43%	S^2	64	21,05%	23,24%
O^2	32	12,21%	O^3	48	15,79%	—
	262	100,00%		304	100,00%	

Aus den vorliegenden Zahlen der Schwefelbestimmung scheint sich zu ergeben, dass dem Monoacetylderivat eine kleine Menge einer immerhin möglichen diacetylierten Verbindung beigemengt ist, von welcher eine Trennung wegen des schon erwähnten Misslingens von Umkrystallisationsversuchen nicht möglich war.

Die neue Substanz stellt ein Pulver aus roten, selbst unter dem Mikroskop undeutlichen Kryställchen vor.

Ueberführung des geschwefelten α-Naphtols in α-Naphtolcarbonsäure.

In einem Silbertiegel wird Kali mit wenig Wasser geschmolzen und das feingepulverte, geschwefelte α-Naphtol hinzugebracht, worauf eine dunkelbraune Färbung eintritt. Man erhitzt nun solange, bis diese dunkelbraune Färbung in rotgelb umschlägt, was nach einigen Minuten der Fall sein wird.

Nunmehr ist nach dem Erkalten in Wasser zu lösen, von etwa gebildetem Schwefelsilber abzufiltrieren und mit Salzsäure anzusäuern. Es fällt unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein weisser, flockiger Niederschlag.

Derselbe muss nach dem Auswaschen in Bicarbonatlösung aufgenommen werden (d. h. es liegt eine organische Säure vor).

Der aus letzterer Lösung von neuem durch Salzsäure abgeschiedene Körper wird nun in der gerade

hinreichenden Menge Alkohol heiss gelöst und stehen gelassen, bis sich eine rosarote Substanz niederschlägt.

Von derselben filtrierte ich ab und versetzte das Filtrat mit viel Wasser, worauf nach einiger Zeit weisse Flocken erschienen, die bei abermaliger Aufnahme in wenig warmem Alkohol beim Erkalten nochmals kleine Mengen der vorerwähnten roten Substanz lieferten.

Alsdann folgt wieder nach der Abfiltration die Verdünnung des Filtrats mit Wasser, die Präcipitation der weissen Flocken und so wird die ganze eben beschriebene Operation nötigenfalls noch ein drittes Mal wiederholt, bis die rote Substanz entfernt und die weissen Flocken den Schmelzpunkt von 187° angenommen haben.

Sollten die letzteren gleich zu Beginn der eben geschilderten Reinigung bei dem Verglühen auf dem Platinblech einen Gehalt an anorganischer Substanz erkennen lassen, so ist bei dem Lösen in Alkohol etwas Salzsäure zuzusetzen.

Die bei 187° sich verflüssigenden weissen Flocken sind nun, worauf schon der Schmelzpunkt hinweist[1],

α-Naphtolmonocarbonsäure.

0,1227 gr. Substanz ergaben
0,3168 gr. CO^2 entsprechend 0,08651 gr. C und
0,0474 gr. H^2O „ 0,00527 gr. H.

	Berechnet für $C^{10}H^6(^1OH)(^2COOH)$.		Gefunden:
C^{11}	132	70,21%	70,33%
H^8	8	4,26%	4,28%
O^3	48	25,53%	—
	188	100,00%	

Mit Eisenchlorid trat in alkoholischer Lösung der Säure die erwartete grünblaue Färbung ein, wie auch die rein blaue in einer wässrigen Lösung des Kalisalzes durch das gleiche Agens.

1 Schaeffer, Lieb. Ann. 152, 1291, gibt 185—186° an

Auch das Verhalten des Salzes zeigte, dass die gewonnene Säure zweifellos mit α-Naphtolmonocarbonsäure identisch war.

Die Bildung derselben aus dem geschwefelten α-Naphtol spricht nun dafür, dass die in das Molekül des letzteren eingetretene CS^2-Gruppe nur 1 Wasserstoffatom des α-Naphtols substituiert habe und die Verkettung mit letzterem durch den Kohlenstoff des Schwefelkohlenstoffs erfolgt sei, mithin die Formel $[C^{11}H^8OS^2]^2$ in $[C^{10}H^8O.CS^2]^2$ aufgelöst werden kann.

Einwirkung von alkoholischem Kali und Jodmethyl auf geschwefeltes α-Naphtol.

Wenn man alkoholisches Kali und Jodmethyl, beide in grossem Ueberschuss, auf geschwefeltes α-Naphtol bei Wasserbadwärme mehrstündig einwirken lässt, so erhält man keine α-Naphtolcarbonsäure.

Die Einwirkung der genannten Agentien ist hier, wie nach dem bereits Mitgeteilten zu erwarten, keineswegs analog ihrem Verhalten gegen Dithioresorcinsäure, wobei, wie schon erwähnt, Resorcinmonocarbonsäuremonoäthylester entsteht.

Dieses Nichtentstehen von Naphtolcarbonsäure ist auch mit der zuletzt gegebenen Formel für das geschwefelte Naphtol im Einklang. Man sollte aber die Bildung eines Methylderivats

$$(C^{10}H^7(OCH^3)CS^2)^2 = C^{22}H^{12}S^4(OCH^3)^2$$

erwarten.

Es entsteht nun allerdings eine neue alkaliunlösliche Substanz, doch ist es mir auf keine Weise gelungen, dieselbe genügend zu reinigen.

Einwirkung von Zinkstaub auf geschwefeltes α-Naphtol.

Das letztere wurde in der gleichen Absicht wie die Methylierung unternommen, eine wenigstens teilweise Elimination der Schwefelatome in der neuen Verbindung zu bewirken.

Ich löste die letztere in ziemlich starker Natronlauge und schüttelte mit nicht zu wenig Zinkstaub bei Zimmertemperatur solange, bis die Lösung grünlichgelb gefärbt war.

Hierauf filtrierte ich in starke Salzsäure und fällte so gelblich-weisse Flocken aus. Filtriert man nicht in Salzsäure, so wirkt nach Entfernung des Zinkstaubes die Natronlauge unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs und Grünfärbung auf das gebildete Reduktionsprodukt ein und nach dem Ansäuern fällt alsdann ein roter Körper aus, der bei längerem Stehen braun wird.

Die schon erwähnten weissen Flocken sind schwer löslich, selbst in warmem Alkohol, Eisessig, Xylol. Sie lassen sich nicht umkrystallisieren, da sie dabei zu leicht verschmieren.

Ich habe daher diese Flocken acetyliert, indem ich sie mit Essigsäureanhydrid 10 Minuten lang bis zum Sieden des letzteren erhitzte. Alsdann versuchte ich nach Zerstörung des Anhydrids mittelst kochendem Wasser die Umkrystallisation aus Eisessig, was auch, aber nur unter grossen Verlusten gelang. Bei dem Lösen in Eisessig setzt sich immer zunächst ein Oel ab, es scheint also teilweise Zersetzung einzutreten.

Dennoch erreichte ich schliesslich konstant bleibendes Sintern bei 115—120° C. und Schmelzen bei 145—150°, wobei der neue Körper, statt bei der Verflüssigung zusammenzulaufen, in Form dicker Tropfen an den Wandungen des Schmelzröhrchens hängen bleibt.

Die Verbrennungen stimmen am besten auf die Formel: $C^{11}H^7O^2(COCH^3) = C^{13}H^{10}O^3$, welche aber wahrscheinlich zu verdoppeln ist.

I. 0,1060 gr. Substanz ergaben
0,2882 gr. CO^2 entsprechend 0,07750 gr. C und
0,0566 gr. H^2O „ 0,00518 gr. H.

II. 0,1081 gr. Substanz lieferten
0,2891 gr. CO^2 entsprechend 0,07885 gr. C und
0,0472 gr. H^2O „ 0,00524 gr. H.

	Berechnet für $C^{13}H^{10}O^3$		Gefunden: I.	II.
C^{13}	156	72,89%	73,12%	72,93%
H^{10}	10	4,67%	4,80%	4,85%
O^3	48	22,44%	—	—
	214	100,00%		

Demzufolge sind aus dem Molekül des ursprünglichen Körpers $[C^{10}H^8O.CS^2]^2$ vier Schwefelstoffatome ausgetreten und durch zwei Sauerstoffatome ersetzt worden:

$$[C^{10}H^8O.CS^2]^2 - 4S + 2O = 2\ C^{10}H^8O^2$$

$$2C^{10}H^8O^2 + 2(CH^3CO)^2O = 2C^{10}H^7O^2(COCH^3) + 2CH^3COOH.$$

Dithiosäureähnliche Substanz aus α-Naphtol.

Man wird sich erinnern, dass bei Einwirkung von Kaliumsulfid und Schwefelkohlenstoff auf α-Naphtol (S. 27) nach vollendeter Reaction und Ansäuern der erhaltenen Flüssigkeit mit Salzsäure ein roter Niederschlag entstand.

Derselbe gab an gelinde erwärmte Bicarbonatlösung eine Säure oder säureähnliche Substanz ab. Eine Kohlendioxydentwicklung ist dabei kaum zu beobachten.

Aus der erhaltenen dunkelroten Lösung fällt Salzsäure, ohne Schwefelwasserstoffentwicklung, einen orange-

gelben Niederschlag. Denselben kann man einige Mal mit Wasser erwärmen, um ihn von letzten Spuren hartnäckig anhaftenden Naphtols zu befreien.

Das so gewonnene Produkt ist nun äusserst zersetzlicher Natur. Nach vielen vergeblichen Versuchen, eine weitere Reinigung durch Umkrystallisation zu erzielen, habe ich mich schliesslich begnügt, mit Aether auszukochen.

Hierbei erhält man je nach der Schmelzhöhe des Rohprodukts, von dem man ausgeht, zuerst ein Anwachsen, dann ein Konstantwerden des Verflüssigungspunktes innerhalb der Grenzen von 120—140° C.

Derselbe bleibt konstant bei zwei- bis dreimaliger Wiederholung der Behandlung mit Aether; bei Fortsetzung derselben aber findet wiederum ein Anwachsen des Schmelzpunktes statt, bis man die in dem vorhergehenden Kapitel behandelte, bei 242—243° liquid werdende rote Substanz vor sich hat.

Nachdem die bei 120—140° stabil werdenden Verflüssigungspunkte erreicht, habe ich Material aus vier verschiedenen Darstellungen (unter I, II, III und IV) verbrannt und, wie zu erwarten, nicht übereinstimmende Daten gefunden.

I. 0,1410 gr. Substanz ergaben exsiccatortrocken
0,2577 gr. CO^2 entsprechend 0,07028 gr. C und
0,0357 gr. H^2O „ 0,00397 gr. H.
0,1131 gr. Substanz lieferten
0,3390 gr. $BaSO^4$ entsprechend 0,04655 gr. S.

II. 0,1398 gr. Substanz ergaben
0,2630 gr. CO^2 entsprechend 0,07127 gr. C und
0,0456 gr. H^2O „ 0,00507 gr. H.
0,1152 gr. Substanz gaben
0,3241 gr. $BaSO^4$ entsprechend 0,04451 gr. S.

III. 0,1285 gr. Substanz lieferten
0,2481 gr. CO^2 entsprechend 0,06772 gr. C und
0,0263 gr. H^2O „ 0,00438 gr. H.

IV. 0,1445 gr. Substanz ergaben
0,2839 gr. CO^2 entsprechend 0,07743 gr. C und
0,0367 gr. H^2O „ 0,00408 gr. H.
0,1037 gr. Substanz lieferten
0,2271 gr. $BaSO^4$ entsprechend 0,03866 gr. S.

Berechnet für

	a. $C^{11}H^9OS^3$			b. $C^{11}H^9OS^4$	
C^{11}	132	52,18%	C^{11}	132	46,32%
H^9	9	3,56%	H^9	9	3,15%
S^3	46	37,94%	S^4	128	44,91%
O	16	6,33%	O	16	5,62%
	253	100,00%		285	100,00%

Gefunden:

	I.	II.	III.	VI.
C	49,84%[1]	50,98%	52,70%	53,58%
H	2,82%	3,62%	3,41%	2,82%
S	41,09%	38,63%	—	37,27%
O	—	—	—	—

Mittels der erhaltenen Zahlen lassen sich natürlich verschiedene Formeln konstruieren; die vorhandenen Möglichkeiten werden indessen auf die zwei unter a) und b) berechneten eingeschränkt, weil sich ergibt, dass der analysierte neue Körper unter Schwefelwasserstoffentwicklung und vielleicht unter Verdopplung seines Moleküls in den bei 242—245° schmelzenden roten übergeht. Nimmt man Formel a) der neuen Substanz als die wahrscheinlichste an[1], so haben wir die Gleichung: $2C^{11}H^9OS^3—H^2S—S=[C^{11}H^8OS^2]^2$(I).

Da nun die letztere Verbindung zu den 10 Kohlenstoffatomen des Naphtols nur ein einziges neu hinzugetretenes enthält, so kann in der gelben Säure, da sie ja nur um ein plus der Elemente des Schwefelwasserstoffs in ihrer Molekel von der einfachen Molekel des roten Körpers sich unterscheidet, auch nur die Zahl

1 Alsdann würde ein, gegen b) hin convergierender Schwefelgehalt (S. 22) auf Vermengung mit freiem Schwefel deuten.

von 11 Kohlenstoffatomen enthalten sein und alsdann kann es sich nur um die sub a) (oder b) angeführte Formel für die gelbe Säure handeln (wobei die Zahl der Wasserstoffatome aber unbestimmt bleibt, da die den $+H$ entsprechenden analytischen Differenzen zu gering sind).

Der Uebergang der gelben Säure in die rote bei 242—243° schmelzende Verbindung $[C^{11}H^8OS^2]^2$ vollzieht sich freiwillig schon im geschlossenen Präparatenglas und im Dunkeln, aber nur langsam.

Weit rascher erfolgt der Vorgang, wenn unter Ueberleiten eines Wasserstoffstroms im Toluoldampf bis zur Gewichtskonstanz erhitzt wird. Der Gewichtsverlust beträgt 7,5% berechnet für $2(C^{11}H^8OS^3)$ bei Austritt von 1 S als $H^2S = 6{,}72\%$. Siehe Gleichung (I).

Der nach Entweichung des H^2S erhaltene Rückstand mit Aether ausgekocht[1], lieferte die bei 242—245° schmelzende rote Verbindung.

0,1173 gr. Substanz gaben wasserbadtrocken
0,2661 gr. CO^2 entsprechend 0,06784 gr. C und
0,0404 gr. H^2O „ 0,00449 gr. H.
0,1137 gr. Substanz lieferten
0,2311 gr. $BaSO^4$ entsprechend 0,03174 gr. S.

	Berechnet für $C^{11}H^8OS^2$		Gefunden:
C^{11}	132	60,00%	59,50%
H^8	8	3,63%	3,80%
S^2	64	29,09%	27,98%
O	16	7,28%	—
	220	100,00%	

Ein aus anderer Darstellung stammendes Präparat des roten Körpers wurde zur Kontrolle ebenfalls auf 110° im Wasserstoffstrom erhitzt, ohne im mindesten Schwefelwasserstoff abzugeben.

1 Welcher den, nach Gl. I entstehenden, freien Schwefel aufnimmt.

Die gelbsäureähnliche Substanz krystallisiert nur in undeutlichen mikroskopischen Formen und geht mit sämtlichen bekannteren Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig, die sie teilweise schon in der Kälte, jedenfalls aber beim Erwärmen reichlich aufnehmen, entweder in die rote, bei 242 bis 245° schmelzende Verbindung oder in einen höheren als 360° sich verflüssigenden Körper über.

Noch rascher zersetzend wirken Kali, Natron und Ammoniak, die mit dunkelroter Farbe lösen. Säuert man nach einiger Zeit an, so erhält man einen nach dem Trocknen cantharidenglänzenden Niederschlag, der, mit Aether ausgekocht, die rote Substanz, S.-P. 242 bis 245° liefert. Auch scheidet sich letztere allmählich aus der Lösung der gelben Substanz in wässrigem Natriumbicarbonat ab.

Uebergang der gelben säureähnlichen Substanz in α-Naphtolcarbonsäure.

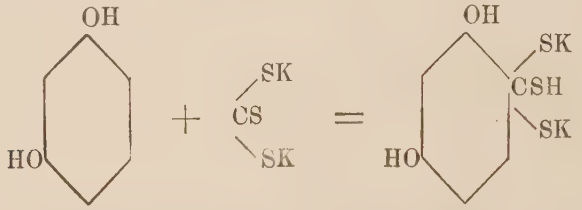
Derselbe erfolgt genau in der Weise, wie er auf Seite 33 für die rote Verbindung (242—245°) angegeben, nur weit leichter. Auch dieser Versuch spricht, da die Umwandlungstemperatur nicht hoch, dafür, dass die gelbe Substanz die Zahl von 11 Kohlenstoffatomen in der einfachsten oder normalen Molekel aufweist und lässt sich die Formel $C^{11}H^9OS^3$ aufgelöst schreiben $C^{10}H^9O.CS^2$. Wir haben dann:

$$2\,C^{10}H^9O.CS^2 + 4\,O = 2C^{10}H^6(OH)(COOH) + H^2S + S^4.$$

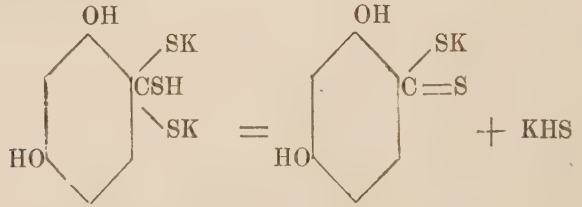
Bildungsmöglichkeit der beiden Naphtolderivate $[C^{10}H^8OCS^2]^2$ und $C^{10}H^9OCS^3$.

Betrachtet man die Bildung der Resorcindithiocarbonsäure aus Resorcin (s. S. 10), so kann im ersten

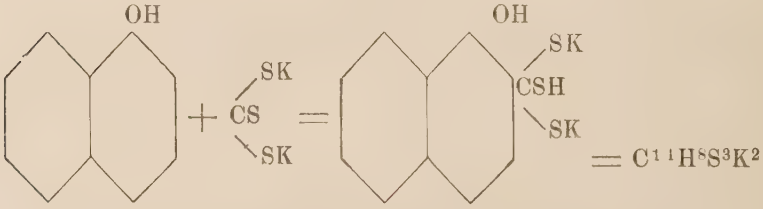
Stadium die Reaction nach folgender Richtung, wenigstens teilweise verlaufen:



Durch Abspaltung von KHS entsteht dann die Dithiocarbonsäure

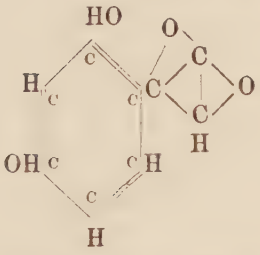


Ein ähnliches, ersteres Reactionsprodukt könnte sich auch bei dem α-Naphtol bilden.



Dann aber müssen andere Umsetzungen und Abspaltungen des Additionsproduktes eintreten als blos diejenige von KHS wie bei der Resorcindithiocarbonsäure. Die Aufklärung derselben dürfte ein sehr schwieriges Problem vorstellen.

Ueber die Benzoylierung des Schall- u. Dralle'schen Brasilin-Oxydationsproduktes.



$= C^6H^3 (OH) (OH) (C^3O^2H)$

Nach Angaben von Schall und Dralle[1] erhält man ein Oxidationsprodukt des Brasilins, indem Luft durch eine Lösung desselben in verdünnter Natronlauge (auf 2,7 gr. 150 ccm. Wasser und 10 ccm. Natronlauge) geleitet wird.

Nach etwa 36 Stunden bemerkt man einen Umschlag der roten Brasileinfärbung in eine rötlichbraune. Der Versuch wird dann unterbrochen und die Flüssigkeit ausgeäthert, der Aether verdunstet und die zurückbleibenden Nadeln aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Ausbeute an rohem Material ist 4—5%. Die reinen Krystalle zeigen den Schmelzpunkt 271% C.

Schall und Dralle stellten für das Oxydationsprodukt die Formel

$$C^6H^3(\overset{1}{O}H)(\overset{3}{O}H)(C^3\overset{4}{O}^2H)$$

auf und konnten dieselbe durch Darstellung von Derivaten, sowie durch Oxydation zu β-Resorcylsäure

$$C^6H^3(\overset{1}{O}H)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{C}OOH)$$

bestätigen.

Obgleich die Wiederholung des angegebenen Versuches nicht Neues brachte, so habe ich bei ver-

1 Ber. d. d. chem. Ges. XXV, 18.

schiedenen Darstellungen einige bemerkenswerte Beobachtungen machen können.

Anstatt 150 ccm. Wasser und 10 gr. Natronlauge zu verwenden, nahm ich 120 ccm. Wasser und 12 gr. Natronlauge; schon nach 12, längstens nach 18 Stunden war der Umschlag der Farbe eingetreten.

Um durch die Reinigung mittelst Waschung und Umkrystallisation nicht so viel Substanz verlieren zu müssen, ätherte ich aus, verdunstete den Aether, trocknete den Rückstand bei 100° C. und krystallisirte um[1]. Man erhält sofort oder sicher nach einmaliger Umkrystallisation fast weisse, genau bei 271° schmelzende Krystalle.

Ausbeute etwas höher als von Schall und Dralle angegeben.

0,1345 gr. Substanz lieferten wasserbadtrocken
0,2983 gr. CO^2 entsprechend 0,081309 gr. C und
0,0479 gr. H^2O „ 0,005305 gr. H.

	Berechnet für $C^9H^8O^4$		Gefunden:	Schall fand:
C^9	108	60,67%	60,45%	60,95%
H^6	6	3,37%	3,94%	3,45%
O^4	64	35,96%	—	—
	178	100,00%		

1 Dabei erwies sich Anwendung von Blutkohle zur schnelleren Reinigung als sehr vorteilhaft.

Benzoylierung des Brasilinoxyds

$C^9H^4O^4(C^7H^5O)^2 = 386.$

1 Molekül des Oxydationsproduktes des Brasilins wurde mit 2 Molekülen reinen Benzoësäureanhydrids (Destillation desselben unter Anwendung des Stickstoffthermometers) im Ueberschuss in einem Reagensglas, das in Schwefelsäure getaucht war, unter öfterem Umrühren eine Stunde auf 170-- 175° C. erhitzt. Dabei erhält man eine helle, homogene Schmelze, die nach dem Erkalten herausgenommen und fein gepulvert wird.

Zur Entfernung des überschüssigen Anhydrids muss mindestens 8 Stunden mit konzentrirtester Sodalösung auf dem Wasserbad erwärmt werden. Darauf wird filtriert und gut mit kaltem, dann mit heissem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad zeigt der Körper den Schmelzpunkt 202—203°.

Derselbe wurde 2- oder 3 mal aus Eisessig umkrystallisiert und schmolz dann glatt und konstant bei 205—206°. Die Verbindung ist glänzend weiss; unter dem Mikroskop betrachtet, sind es durchsichtige breite Nadeln.

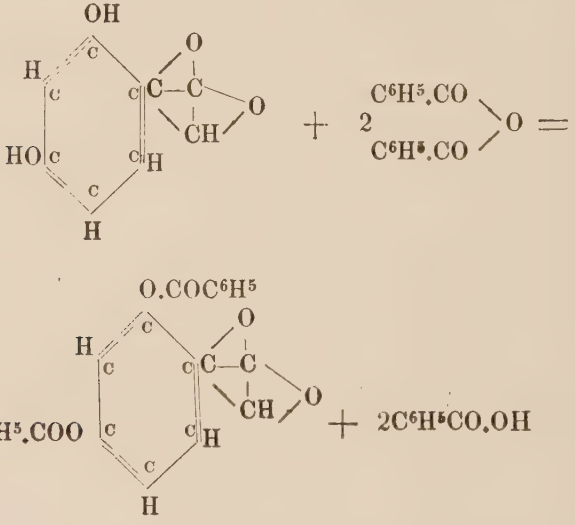
Der neue Körper wurde auf dem Wasserbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und verbrannt.

I. 0,1109 gr. Substanz gaben
0,2875 gr. CO^2 entsprechend 0,0784 gr. C und
0,0368 gr. H^2O „ 0,00408 gr. H.

II. 0,1212 gr. Substanz lieferten
0,3160 gr. CO^2 entsprechend 0,08618 gr. C und
0,0408 gr. H^2O „ 0,00453 gr. C.

Berechnet für						Gefunden:	
a) $C^6H^3(OH)(OC^7H^5O)(C^3O^2H)$			b) $C^6H^3(OC^7H^5O)^2(C^3O^2H)$			I.	II.
C^{16}	192	68,09%	C^{23}	276	71,50%	70,70%	71,10%
H^{10}	10	3,54%	H^{14}	14	3,63%	3,69%	3,74%
O^5	80	28,37%	O^6	96	24,87%	—	—
	282	100,00%		386	100,00%		

Es sind somit zwei Benzoylgruppen jedenfalls an die beiden Hydroxylgruppen des Oxydationsproduktes getreten, wie die folgende Gleichung veranschaulicht:



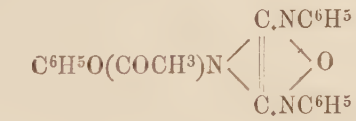
Diese Benzoylverbindung wird in guter Ausbeute erhalten, ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Eisessig; in Aether und Ligroïn auch in der Wärme sehr schwer aufnehmbar; in Alkohol und Benzol in der Wärme etwas, in der Kälte nur sehr wenig gehend.

Bei Verseifung mit alkoholischem Kali (durch mehrstündiges Kochen) erhielt ich das bei 271° schmelzende Oxydationsprodukt nicht mehr zurück, sondern an Stelle desselben einen bei ca. 119° sich verflüssigenden Körper, dessen Menge zu gering war, um ihn weiter untersuchen zu können.

Eine vorgenommene Reduktion des Oxydationsproduktes, teils durch Natriumamalgam, teils mittels Jodwasserstoff, führte nur zu Schmieren.

Ueber die Reduktion des Spaltungsproduktes $C^{20}H^{15}N^{3}O(COCH^{3})$ der Wessel'schen acetylierten Dicarbobase mittels Natrium und Amylalkohol.

Nach R. Wessel[1] vereinigt sich ein Molekül Phenylhydrazin mit 2 Molekülen Carbodiphenylimid bei dem Zusammenschmelzen zu einer Base $C^{32}H^{28}N^{6}$, welche nach C. Schall[2] mit Essigsäureanhydrid bei 200° sich in Acetanilid und eine monoacetylierte, nicht basische Substanz spaltet, deren Konstitutionsformel vom genannten Autor zu:



angenommen wird. Durch Reduktion dieser Verbindung mit Natrium in amylalkoholischer Lösung erhielt letztgenannter Autor, neben Ammoniak, etwas Anilin und einer öligen Base, hauptsächlich einen bei 218 bis 219° schmelzenden neutralen Körper.

Es war von Interesse, die Zusammensetzung des letzteren festzustellen, da eine Spaltung wohl jedenfalls vorlag.

Ich habe daher versucht, mir das genannte Spaltungsprodukt der Dicarbobase in grösserer Menge nach

1 Ber. d. d. chem. Ges. XXI, 2275.
2 Ibid. XXVI, 1183.

den Angaben von Wessel und Schall darzustellen. Aus 21 gr. technisch von Th. Schuchard bezogenem Carbodiphenylimids erhielt ich etwa 4 gr. des gewünschten Körpers.

Die Reduktion wurde mit Mengen von je 1 gr. Ausgangssubstanz vorgenommen. Ich goss eine Lösung dieser Gewichtsmenge in 15—20 gr. siedenden, entwässerten Amylalkohol auf 0,8 gr. in möglichst feinen Scheibchen geschnittenen Natriums und erhitzte sofort rückfliessend gelinde zum Sieden, bis alles Alkalimetall verschwunden war. Dabei entwickelt sich Ammoniak, durch den Geruch erkennbar.

Alsdann setzte ich Wasser und Salzsäure zu und trieb den Amylalkohol durch Einleiten von Wasserdampf ab. Während der Alkohol überging, schieden sich im Destillationskolben weissliche Flocken ab, die nach Beendigung der Destillation auf einem Filter gesammelt und zunächst aus verdünntem, zuletzt aus reinem Alkohol umkrystallisiert wurden. Die von den Flocken ablaufende, salzsaure Lösung soll einstweilen mit A bezeichnet werden.

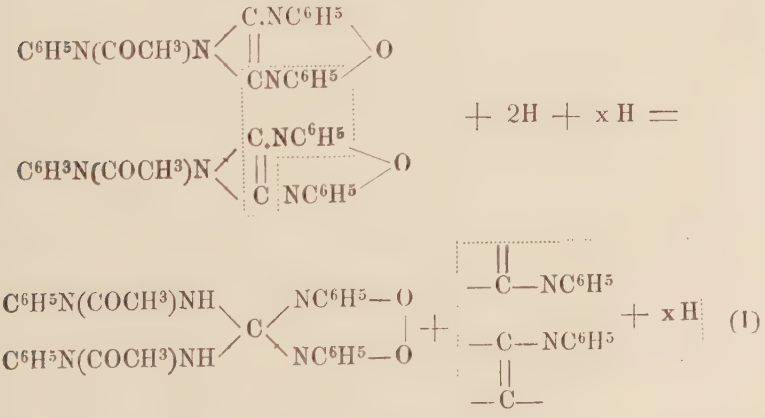
Der Schmelzpunkt der Flocken erreicht die konstant bleibende Höhe von 217—218° C., allein das Aussehen war unter dem Mikroskop kein vollkommen einheitliches, neben Bruchstücken von Nädelchen sah man Haufen von runden oder undeutlich eckigen Körnchen. Es gelang aber nicht, auch durch Umkrystallisation aus einem andern Lösungsmittel (Benzol) eine Trennung zu bewirken. Immerhin konnte ein einheitlicher Körper (etwa in 2 Modifikationen anschiessend) vorhanden sein, oder es mochte die Form der Krystalle von den während des Anschiessens stattfindenden veränderlichen Lösungszuständen abhängen.

Da die Ausbeute nur 10% von dem Gewicht des angewandten Spaltungsproduktes betrug, so beschloss ich, den Reduktionskörper so zu analysieren, wie er vorlag.

I. 0,1056 gr. Substanz, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergaben
0,2545 gr. CO^2 entsprechend 0,069408 gr. C und
0,0497 gr. HO^2 „ 0,005522 gr. H.
II. 0,0998 gr. Substanz ergaben
0,2421 gr. C^2O entsprechend 0,066027 gr. C und
0,0477 gr. H^2O „ 0,0053 gr. H.
III. 0,1021 gr. Substanz lieferten 15,7 ccm. Stickstoff bei 21° und 724 mm. Druck.

	Berechnet für $C^{29}H^{28}N^6O^4$.		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C^{29}	348	66,41%	65,71%	66,15%	—
H^{28}	28	5,34%	5,13%	5,31%	—
N^6	54	16,03%	—	—	16,68%
O^4	64	12,22%	—	—	—
	494	100,00%			

Nach diesen Daten wäre unter dem Einfluss des nascierenden Wasserstoffs eine Spaltung in folgender komplizierten Weise verlaufen:



Dass sie nicht in einfacher Art erfolgt sein kann, ergibt sich aus den Nebenprodukten.

Die mit A bezeichnete Salzsäurelösung (S. 48) enthält sehr wahrscheinlich ein Basengemisch. Scheidet

man vermittels Alkalizusatz dieses ab, so resultiert ein dunkelbraunes Oel, welches an der Luft bald tiefrot wird. Digeriert man es in diesem Zustande mit verdünnter Salzsäure, so bleibt ein Farbstoff ungelöst, der sich in säurehaltigem Alkohol mit schön roter, in konz. Salzsäure aber mit gelbbrauner Farbe löst. Dies erinnert an die dreisäurigen Salze des Rosanilins, oder besser der alkylierten Rosaniline.

Leider war die Menge des erhaltenen Farbstoffs zu gering, um ihn eingehender zu untersuchen oder analysieren zu können. Doch gelang es, aus der verdünnten Salzsäure, mit welcher das oben erwähnte Oel unter Farbstoffausscheidung digeriert wurde, durch Natriumnitrit eine zähflüssige Substanz abzuscheiden, welche ähnlich wie Nitrosomonomethylanilin roch und mit Salzsäure und Zinkstaub diesen Geruch verlor und einen anilinartigen annahm. Zur Destillation war die Menge dieses Oeles viel zu gering.

Weiter habe ich die Sache nicht verfolgt, da wegen der schlechten Ausbeute an Ausgangssubstanz ein Fortarbeiten in der betretenen Richtung wenig lohnend erschien.

Immerhin bleibt das noch eingehender zu bestätigende Resultat interessant, dass das Spaltungsprodukt der Wessel'schen Dicarbobase sich mit nascierendem Wasserstoff bei 120—130° zerlegt, unter Abtrennung einer dem alkylierten Leuk- resp. Rosanilin ähnlichen oder damit identischen Base.

Es müssen dabei Umlagerungen stattfinden, wie sofort ein Blick auf den punktiert eingerahmten, abgespaltenen Komplex aus dem acetylierten Spaltungsprodukt (Gl. I) lehrt.

Ueber eine Verbindung aus gleichen Molekeln Carbodiphenylimid und symmetrischem Monoacetylphenylhydrazin.

α-Acetyl-α-Diphenylformamidyl-Phenylhydrazin

$$C^6H^5.NH-N(COCH^3)\left(-C\begin{matrix}\diagup NH.C^6H^5\\ \diagdown N.C^6H^5\end{matrix}\right) = C^{21}H^{20}N^4O.$$

Im Folgenden ist die Frage zu lösen versucht worden, ob sich substituierte Phenylhydrazine mit Carbodiphenylimid in ähnlicher Weise wie das freie Phenylhydrazin[1] durch blosses Zusammenschmelzen vereinigen lassen.

Ich benutzte zuerst symmetrisches Monacetylphenylhydrazin.

Schmelzt man technisches Carbodiphenylimid (v. Th. Schuchardt, Görlitz) und symmetrisches Acetylphenylhydrazin[2] im Verhältnis der Molekulargewichte zusammen, wobei man die Temperatur während einer halben Stunde von 160 auf 200° (250° wenig vorteilhaft betreffs Ausbeute) steigert, so wird die anfangs bernsteingelbe Schmelze bald tiefbraun und ölig. Nach Erkaltung nimmt man in etwa dem 3—5-fachem Volumen Alkohol auf und lässt unter Kühlung 24 Stunden stehen. Innerhalb dieser Zeit haben sich dann reichliche Krystalle aus der dicklichen Flüssigkeit abgesetzt, die scharf abgesaugt und aus wenig Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt 157° umzukrystallisieren sind.

Die Verbrennungen ergaben Folgendes:

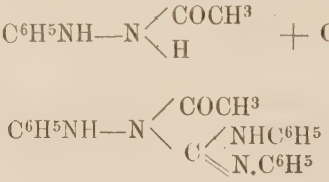
I. 0,1067 gr. Substanz lieferten wasserbadtrocken
0,2878 gr. CO^2 entsprechend 0,07849 gr. C und
0,0532 gr. H^2O „ 0,00594 gr. H.

1 Wessel, Ber. d. d. chem. Ges. XXI, 2272.
2 Nach E. Fischer (Lieb. Ann. 190, 122) aus gleichen Mol. Essigsäureanhydrid und Phenylhydrazin bereitet.

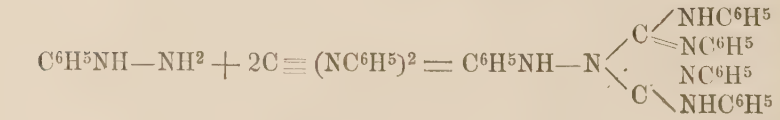
II. 0,1116 gr. Substanz ergaben 17,7 ccm. Stickstoff (über 50% Kalilauge gemessen) bei 20° und 725 mm. Druck.

	Berechnet für $C^{24}H^{20}N^4O$		Gefunden: I.	II.
C^4	252	73,26%	73,56%	—
H^{20}	20	5,81%	5,54%	—
N^4	56	16,28%	—	16,89%
O	16	4,65%	—	—
	344	100,00%		

Demnach haben sich gleiche Moleküle Carbodiphenylimid und symmetrisches Monacetylphenylhydrazin glatt vereinigt, gemäss der Gleichung:



Der Vorgang erfolgt sicher analog der Bildung von Wessel's Dicarbobase $C^{32}H^{28}N^6$ aus 2 Mol. Carbodiphenylimid und 1 Mol. Phenylhydrazin, für welche C. Schall[1] folgende Gleichung nachwies:



d. h. bei der Zusammenlagerung treten die α-Wasserstoffatome des Phenylhydrazins an das Carbodiphenylimid. Unter dieser Annahme ist aber die Konstitution des aus 1 Mol. symmetr. Acetylphenylhydrazin und 1 Mol. Carbodiphenylimid entstehenden Körpers vollständig bestimmt.

Der neue Körper erscheint unter dem Mikroskop in Form durchsichtiger Nadeln; er ist schon in kaltem

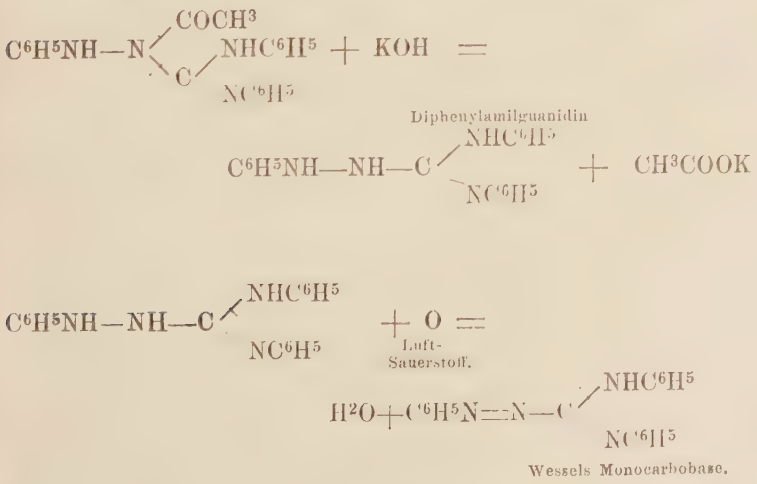
1 Ber. d. d. chem. Ges. XXVI, 1180.

Benzol, Toluol, Xylol leicht löslich, in kaltem Aether aber nur wenig, wird aber reichlich von letzterem in der Siedehitze aufgenommen. Aus seiner Lösung in kaltem Eisessig wird er durch Wasser wieder ausgefällt.

Verdunstet man die benzolische Solution des neuen Körpers auf dem Wasserbade, so scheidet er sich amorph ab; aber ein paar Tropfen Alkohol und Verreiben mit dem Glasstab rufen alsbald Krystallisation hervor. In verdünnten Säuren ist die neue Substanz nicht löslich.

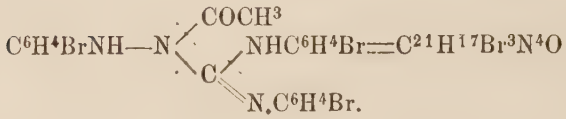
Die Acetylgruppe lässt sich nur durch einstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° herausnehmen. Man erhält im Einschmelzrohr eine farblose Lösung, welche bei Oeffnung des Rohres an der Luft rot wird. Es scheint, dass Wessel'sche Monocarbobase[1] dabei entsteht, doch ist sie so stark verunreinigt, dass mir der scharfe Nachweis derselben nicht gelang.

Die Entstehung von Wessel's Monocarbobase würde nach folgender Gleichung vor sich gehen:



1 Azoverbindung des Diphenylamilguanidins von Markwald und Wolff, Ber. d. d. chem. Ges. XXV, 3016.

Tribrom-α-Acetyl-α-Diphenylformamidyl-Phenylhydrazin.



Versucht man das α-Acetyl-α-Diphenylformamidyl-phenylhydrazin (S. 51) in der Kälte zu bromieren, indem man auf 1 Mol. der in Eisessig (1 Gewichtsteil Substanz auf 40 Gewichtsteile Eisessig) gelösten Substanz 1 Mol. Brom zufügt und über Nacht stehen lässt, so erhält man nach Verdünnung des Eisessigs mit viel Wasser, eine reichliche Menge herausfallender, weisser Flocken.

Dieselben lassen sich jedoch weder aus verdünntem Eisessig noch Weingeist gut umkrystallisieren; sie werden dabei weich, dann zum Teil halbflüssig und es scheint Verschmierung einzutreten.

Ich habe daher 0,5 gr. Substanz in der eben zureichenden Menge Eisessig gelöst, einen Ueberschuss von Brom bis zur starken Rotbraunfärbung zugesetzt und 5—10 Minuten erhitzt.

Nach dem Erkalten erstarrte das Ganze zu einem Brei von Krystallen, der mit Wasser verdünnt und filtriert wird.

Man kocht ihn zunächst mit Alkohol, wobei er sich blau färbt, während der Alkohol einen blau-braunen Körper aufnimmt.

Das mit Alkohol extrahierte wird aus Eisessig bis zum konstanten Schmelzpunkt 226° umkrsytallisiert. Vor der Verflüssigung, bei 190—200°, tritt Rotfärbung der Substanz ein.

I. 0,1035 gr. Substanz lieferten wasserbadtrocken: 0,1636 gr. CO^2 entsprechend 0,04447 gr. C und 0,0332 gr. H^2O „ 0,00368 gr. H.

II. 0,1088 gr. Substanz ergaben 8,7 ccm. Stickstoff (über 50% Kalilauge gemessen) bei 20° und 725 mm. Druck.

III. 0,1054 gr. Substanz lieferten 8,9 ccm. Stickstoff (über derselben Kalilauge gemessen) bei 20° und 724 mm. Druck.

	Berechnet für $C^{24}H^{17}Br^3N^4O$		Gefunden: I.	II.	III.
C^{24}	252	43,37%	42,97%	—	—
H^{17}	17	2,93%	3,46%	—	—
N^4	56	9,63%	—	8,71%	9,19%
B^3	240	41,31%	—	—	—
O	16	2,76%	—	—	—
	581	100,00%			

Filzartig verwobene, unter dem Mikroskop durchsichtige, in Büscheln zusammenhängende Nadeln.

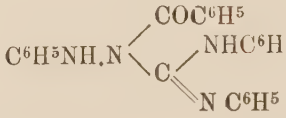
Dieselben sind in Ligroïn überhaupt nicht, in Aether, Alkohol und Wasser selbst in der Wärme so gut wie unlöslich. Kalter Eisessig nimmt nur mässige Mengen, kochender dagegen weit mehr auf. Sehr reichlich geht der neue Körper schon kalt in Benzol, Toluol und Xylol.

Konz. Schwefelsäure löst erst bei Erhitzung, konz. Salzsäure und Natronlauge lassen unangegriffen. Dagegen tritt mit alkoholischer Natronlauge, auf 150° erhitzt, wie bei der nicht bromierten Substanz, Zerlegung ein. Die entstandenen Produkte konnte ich nicht isolieren.

Die Ausbeute an der neuen Verbindung ist eine mässige.

Ueber die Einwirkung von α- oder symmetrischem Mono-Bonzoylphenylhydrazin auf Carbodiphenylimid.

α-Benzoyl-α-Diphenylformamidyl-Phenylhydrazin.



$= C^{26}H^{22}N^4O.$

Symmetrisches Monobenzoylphenylhydrazin wurde nach C. Fischer[1] bereitet durch Versetzen von 1 Gewichtsteil Phenylhydrazin (in 5 Gewichtsteilen Aether gelöst) mit Benzoylchlorid (auf 2 Mol. des Hydrazins 1 Mol. Chlorid) unter guter Kühlung. Nach Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser zur Entfernung des salzsauren Hydrazins genügte, wie genannter Autor angibt, eine einmalige Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol, um das reine, bei 168—170° schmelzende Monobenzoylphenylhydrazin zu erhalten.

Die Einwirkung desselben auf Carbodiphenylimid erfolgte im Verhältnis molekularer Gewichtsmengen der beiden Agentien, und genau in derselben Weise, wie sie schon bei der Schmelze von α-Monacetylphenylhydrazin mit Carbodiphenylimid beschrieben.

Die in Alkohol nach dem Erkalten der Schmelze heiss gelöste Reactionsmasse (auf 1 Vol. derselben ca. 2—3 Vol. Alkohol) setzt bei dem Einstellen in Eiswasser über Nacht gut ausgebildete gelbe, prismenartige Kryställchen in reichlicher Menge ab.

Man saugt die überstehende, etwas dickliche Lösung gut mittels Saugpumpe ab, trocknet auf Thon und löst in nicht zu wenig Alkohol.

1 Lieb. Ann. 190, 125.

Das in Alkohol aufgenommene besteht nun aus zwei neuen Körpern, einem weissen, bei 110—111° schmelzenden und einem gelben bei 225° sich verflüssigenden.

Ihre Trennung ist nicht leicht. Am besten lässt man die eben erwähnte alkoholische Lösung ganz langsam sich abkühlen. Ist der weisse Körper in grossem Ueberschuss vorhanden, so scheidet sich dieser zuerst aus. Dies wird meistens der Fall sein. Ueberwiegt aber die Menge der gelben bei 225° schmelzenden Substanz, so tritt das Umgekehrte ein, derselbe fällt vor dem weissen Körper, aber unrein und stets mit letzterem etwas vermischt, aus.

Man wartet daher, bis die erwähnte alkoholische Lösung, nachdem Krystallisation eingetreten, scheinbar keine Vermehrung der anfangs anschiessenden Krystalle mehr erkennen lässt, auch bei Schütteln. Das ist oft schon nach einigen Minuten der Fall. Man muss nun so rasch als möglich die oft noch nicht ganz kalte Lösung durch Absaugen von den ausgefallenen Krystallen trennen und mit ein paar Tropfen Alkohol nachwaschen, worauf man sofort an der Farbe des Filterinhalts erkennt, ob sich der weisse oder gelbe Körper abgeschieden hat. Im Filtrat krystallisiert dann die ganze Menge vorhanden gewesener gelber oder weisser Substanz aus.

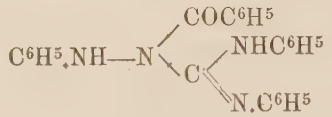
Ich bemerkte aber gleich, dass der Versuch meistens missglückte und man den richtigen Moment des Abfiltrierens verpasste. Alsdann hat man auf dem Filter ein Gemisch des weissen und gelben Körpers und muss zur Trennung derselben wieder von vorn anfangen, d. h. von Neuem in Alkohol lösen.

Andere Mittel, um auf bequemere als die bereits genannte Art eine Trennung der beiden verschieden gefärbten Substanzen zu bewirken, schlugen fehl. So dachte ich, dass durch Kochen mit Tierkohle die gelbe Verbindung als Farbstoff in die Kohle gehen würde und der weisse Körper rein zurückbleiben sollte.

Die Tierkohle lässt nun auch in der That die gelbe Färbung verschwinden; man erhält eine bräunliche Lösung, aus der sich aber sonderbarer Weise, selbst nach Erhitzung unter Verdünnung mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung, und bei tagelangem Stehen keine Krystalle abschieden.

Ich habe daher den weissen Körper auf die bereits angegebene Art von dem gelben getrennt und durch Umkrystallisation aus Alkohol auf den schon erwähnten Schmelzpunkt 110—111° gebracht.

Er besitzt, bei gelinder Wärme getrocknet, die Zusammensetzung, welche der Konstitutionsformel



entspricht und ist demnach durch Addition von 1 Mol. symmetrischem Monobenzoylphenylhydrazin an 1 Mol. Carbodiphenilimid entstanden.

Folgende Analysenzahlen geben dafür den Beweis.

0,1080 gr. Substanz lieferten
0,3026 gr. CO^2 entsprechend 0,08253 gr. C und
0,0517 gr. H^2O „ 0,00574 gr. H.

	Berechnet für $C^{26}H^{22}N^4O$		Gefunden:
C^{26}	312	76,84%	76,23%
H^{22}	22	5,42%	5,31%
N^4	56	13,79%	—
O	16	3,94%	—
	406	99,99%	

Die neue Substanz ist in kaltem Benzol, Toluol etc. reichlich löslich, etwas in viel kaltem Aether und Eisessig und fällt aus der Lösung in letzterem beim Verdünnen mit Wasser aus.

Die oben erwähnte gelbe Substanz habe ich nur in so geringer Menge rein erhalten können, dass dieselbe zu einer eingehenden Untersuchung nicht ausreichte.

Zusammenfassung.

I.

Resorcindithiocarbonsäure $C^6H^3(\overset{1}{O}H)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{C}SSH)$.

Wurde aus 20 gr. reinem Resorcin, 10 gr. Kaliumsulfidlösung und etwas Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff (etwa 12—15 gr.) durch Erwärmen auf dem Wasserbad dargestellt. Bildet, aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert, gelbe mikroskopische Nädelchen vom konstanten Schmelzpunkt 139°.

Die Säure gewann schon 1883 Cyrill Reichl durch Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Resorcin. Später von Lippmann und Fleissner aus Resorcin und Kaliumxanthogenat dargestellt, sowie von R. Přibram und Glücksmann aus öligem Kaliumthiocarbonat statt des Xanthogenats gleichzeitig mit der hier beschriebenen Bereitung. Das Folgende ist neu.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult deutete darauf hin, dass zwei Moleküle der Säure zusammengetreten sind.

Salze der Thiosäure von der allgemeinen Formel

$$C^6H^3(OH)\begin{cases} O—R' \\ CS^2—R' \end{cases}$$

Die Salze der Thiosäure aus normaler Lösung des Ammonsalzes durch Wechselversetzung mit schwefel-

saurem Kupfer und Zink, salpetersaurem Blei und Silber, erwiesen sich als nicht umkrystallisierbar und mussten desshalb aus analysenreiner Säure bereitet werden.

1. Kupfersalz

$C^6H^3(OH)\begin{matrix}O\\CS^2\end{matrix}>Cu$, rotbrauner Niederschlag.

2. Zinksalz

$C^6H^3(OH)\begin{matrix}O\\CS^2\end{matrix}>Zn$, roter Niederschlag,

3. Bleisalz

$C^6H^3(OH)\begin{matrix}O\\CS^3\end{matrix}>Pb$, braungelbes Präzipitat.

4. Silbersalz

$C^6H^3(OH)(OAg)(CSSAg)$, rotbraune Fällung.

Gewinnung der β-Resorcylsäure $C^6H^3(OH)(OH)(COOH)$ aus der Dithiosäure.

Resorcindithiocarbonsäure geht auf verschiedene Weise in β-Resorcylsäure über:

1) Erwärmt man die Resorcindithiocarbonsäure mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbad, so fällt beim Ansäuern dieselbe unverändert aus.

   Dagegen entsteht interessanter Weise der Methylester der β-Resorcylsäure, wenn man die Thiosäure in üblicher Weise mit Jodmethyl und alkoholischem Kali methyliert, ansäuert und mit Wasserdampf den Alkohol und das Jodmethyl abbläst.

   Säuert man nicht an, so bleibt nach der Behandlung mit Wasserdampf direkt β-Resorcylsäure (durch Verseifung ihres Esters entstanden) im Destillationskolben.

2) Ferner erhielt man diese β-Säure durch Zusammenschmelzen der Resorcindithiocarbonsäure mit

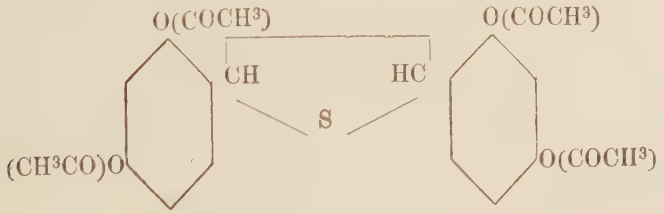
Kali (wie schon Lippmann und Fleissner fanden.)

Reduktion der Dithiosäure

1) Mittelst Zinkstaub.

Diacetyliertes schwefelhaltiges Reduktionsprodukt $[C^6H^3(O.COCH^3)^2CH]^2S = C^{22}H^{20}O^8S$.

10 gr. der Dithiosäure werden in etwa 30—40 ccm. starker Natronlauge gelöst, hierauf Zinkstaub zugebracht. 4—6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und mit Säure ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Essigsäureanhydrid acetyliert und ist alsdann mit verdünntem Eisessig auszukochen, der Rückstand in Eisessig zu lösen und in eine Kältemischung zu stellen. Von dem daselbst Ausgeschiedenen wird abfiltriert, das Filtrat mit Wasser gefällt und die so gewonnene Abscheidung aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt 180—185°. Rötliches Pulver, in heissem Benzol und siedendem Eisessig leicht löslich. Geringe Ausbeute. Folgendes Schema ist wahrscheinlich.



2) Mittels Natriumamalgam.

Diacetylierter kresorcinartiger Körper (Tetraacetyliertes Dikresorcin?)

$C^6H^3(OCOCH^3)^2CH^3$ oder $[C^6H^3(O.COCH^3)CH^2]^2$.

10 gr. der Säure werden in verdünnter Natronlauge (30—40 ccm.) gelöst und mit Natriumamalgam 10—12 Stunden lang behandelt, davon abgegossen und angesäuert. Die ausfallende Masse ist mit Essig-

säureanhydrid zu acetylieren und mit verdünntem Eisessig auszukochen, bis der Schmelzpunkt des aus den Auszügen mit Wasser Gefällten um 20° während der Extraktion gestiegen. Die vereinigten Fällungen sind alsdann aus verdünntem Eisessig umzukrystallisieren.

Konstant bei 105—120° schmelzendes Pulver, unter dem Mikroskop undeutliche, krystallinische Gebilde. Schwer in warmem Alkohol, reichlich in heissem Benzol löslich. Ausbeute gering. Molekulargewichtsbestimmung nicht ausführbar. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, nimmt mit Ammoniak nur einen schwach rosaroten Ton an. Natronlauge verseift unter Rotfärbung und Entstehung eines wasserlöslichen, mit Aether ausziehbaren Körpers. Es gelang bezüglich desselben nicht, mit Ammoniak und Eisenchlorid die für das Kresorcin angegebene Reaction zu erhalten.

Monobromderivat des diacetylierten, kresorcinartigen Körpers

(Tetraacetyliertes Dibromdikresorcin) $C^6H^2Br(OCOCH^3)^2CH^3$ oder $[C^6H^2Br(O.COCH^3)^2CH^2]^2$.

Aus dem sauren Filtrat, von der nach Abgiessung vom Amalgam (s. vorhergehende Substanz) ausgefällten Masse, durch Versetzen desselben mit Brom.

Der erhaltene Niederschlag wird mit Essigsäureanhydrid acetyliert, mit verdünntem Eisessig ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisiert.

Gelblich-weisses, bei 215—220° schmelzendes Pulver, in heissem Aether, Alkohol, Benzol nur wenig löslich.

Geschwefeltes α-Naphtol, $[C^{11}H^8OS^2]^2$.

Aus 40 gr. α-Naphtol, 28—30 gr. Kaliumsulfidlösung und 40—50 gr. Schwefelkohlenstoff bei 10 bis 12-stündiger Erwärmung auf dem Wasserbad. Der nach Abdunstung des Schwefelkohlenstoffs durch An-

säuern erhaltene rote, körnige Niederschlag wird mit Natriumdicarbonatlösung digeriert, ausgewaschen, getrocknet und mit Aether bis zum bleibenden Schmelzpunkt 242—245° ausgekocht.

Rotes, mikrokrystallinisches Pulver, nicht umkrystallisierbar. Gute Ausbeute.

In heissem Benzol löslich, aber bei der Erkaltung nicht oder sehr schwer wieder ausfallend, von kochendem Eisessig nicht vollständig aufgenommen. Leicht in siedendes oder heisses Nitrobenzol gehend, sich aber alsdann damit zersetzend.

Mit tiefroter Farbe in fixen, wässrigen Alkalien und Ammoniak löslich, nicht in $NaHCO^3$-Solution.

Ist ziemlich beständig im Wasserstoffstrom, bei der Temperatur des siedenden Toluols bleibt es unzersetzt.

Giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung.

Die Molekulargewichtsbestimmung deutet auf ein Mehrfaches der Formel $C^{11}H^8OS^2$.

Monacetylverbindung des geschwefelten α-Naphtols $[C^{11}H^7OS^2(COCH^3)]^2$.

Scheidet sich schon während des Kochens von 1—2 gr. geschwefelten α-Naphtols mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid ab, völlig auf Wasserzusatz hin.

Rotes, undeutlich mikrokrystallinisches Pulver, in allen bekannten Lösungsmitteln nahezu unlöslich.

Daher aus reinstem, geschwefelten α-Naphtol bereitet, mit Wasser und Aether wiederholt ausgekocht.

Schmilzt bei 245—246°, enthält der Analyse nach wahrscheinlich ganz kleine Mengen einer Diacetylverbindung und ist in gelinde erwärmter Natronlauge unlöslich. Bei stärkerem Erhitzen damit wird es verseift.

α-Naphtolcarbonsäure $C^{10}H^6(\overset{1}{O}H)(\overset{2}{C}OOH)$ aus geschwefeltem α-Naphtol.

Durch Schmelzen mit Kali analog der Resorcindithiocarbonsäure.

Wird das geschwefelte α-Naphtol mit alkoholischem Kali und Jodmethyl erwärmt, so erhält man keine α-Naphtolcarbonsäure (s. Resorcindithiocarbonsäure).

Reduktionsprodukt des geschwefelten α-Naphtols

$[C^{11}H^7O^2(COCH^3)^2]$ oder $C^{11}H^7O^2(COCH^3)$

Das geschwefelte Naphtol wird in ziemlich starker Natronlauge gelöst, Zinkstaub zugebracht und so lange stehen gelassen, bis die Lösung grüngelb gefärbt ist. Nach der Filtration fällt mit Salzsäure ein gelblichweisser Körper aus, welcher acetyliert und aus Eisessig umkrystallisiert wird. Geringe Ausbeute.

Gelblich-weisses Pulver, unter dem Mikroskop kaum krystallinische Formen zeigend. In unreinem Zustand nicht vollständig, sondern unter Hinterlassung eines braunen Harzes in heissem Eisessig löslich.

Dithiosäureähnlicher Körper aus α-Naphtol.

$C^{11}H^9OS^2$ oder $C^{11}H^9OS^4$.

Wird ganz wie das geschwefelte Naphtol bereitet und geht in die Bicarbonatlösung, mit welcher der rote, körnige Niederschlag (erhalten durch Ansäuern der vom Schwefelkohlenstoff befreiten Kaliumsulfidlösung) digeriert wird.

Nach Ansäuern der Bicarbonatsolution ist der erhaltene orangegelbe Niederschlag zunächst mit kochendem Wasser, dann mit siedendem Aether bis zur Konstanz des Schmelzpunktes zu behandeln.

Gelbes Pulver, unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisch. Geht mit sämmtlichen bekannten Lösungsmitteln, die es, teilweise schon in der Kälte, reichlich aber bei Erwärmung lösen, entweder in geschwefeltes α-Naphtol oder in eine höher als 360° schmelzende Substanz über.

Die Höhe des Verflüssigungspunktes hängt von derjenigen des aus der Bicarbonatlösung Ausgefällten ab. Schwankungen von 120—140°. Wiederholtes Auswaschen mit Aether führt zum schliesslichen Uebergang in das geschwefelte α-Naphtol.

Dieser Uebergang findet schon bei blossem Liegen selbst in gut geschlossenem Präparatenglas und im Dunkeln unter Bildung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt.

Am glattesten und schnellsten erfolgt im Wasserstrom und Toluoldampf aus dem dithiosäureähnlichen Körper die Bildung von geschwefeltem α-Naphtol unter Entwicklung der nach folgender Gleichung berechneten Menge Schwefelwasserstoff:

$$2C^{11}H^{9}OS^{2} = [C^{11}HOS^{2}]^{2} + S + H^{2}S.$$

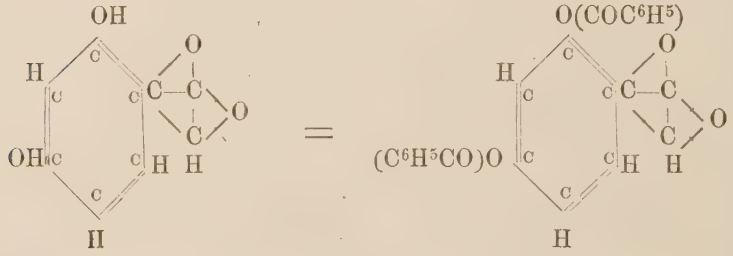
In fixen wässrigen Alkalien und Ammoniak leicht löslich, aber dabei alsbald in geschwefeltes α-Naphtol übergehend.

Liefert mit Kalihydrat geschmolzen noch leichter und reichlicher α-Naphtolmonocarbonsäure als geschwefeltes α-Naphtol.

II.

Dibenzoyliertes Oxydationsprodukt des Brasilins.

Das Oxydationsprodukt des Brasilins von Schall und Dralle[1] wird durch halbstündiges Zusammenschmelzen mit reinstem Benzoësäureanhydrid (1 Mol. Oxydationsprodukt und 2 Mol. Anhydrid) in eine Dibenzoylverbindung übergeführt:



Unter dem Mikroskop durchsichtige, breite Nadeln vom Schmelzpunkt 202—203°, leicht löslich in heissem Eisessig, wenig in kochendem Alkohol und Benzol.

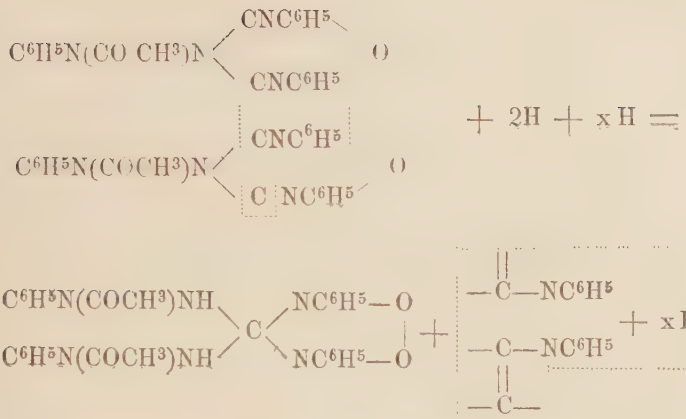
Durch Verseifung mit alkoholischem Kali konnte kein Oxydationsprodukt zurückerhalten werden.

Ein Versuch, letzteres zu reduzieren, führte, sowohl mit Jodwasserstoffsäure als auch mit Eisessig, zu keinem Resultat.

Hydrierung des Spaltungsproduktes $C^{20}H^{15}(COCH^3)N^4$ des Wessel'schen monacetylierten α-Di-Diphenylformamidyl-phenylhydrazins-Körper $C^{29}H^{25}O^1N^6$.

Die Reduktion dieses Spaltungsproduktes $C^{20}H^{15}(COCH^3)N^4$ mittelst metallischem Natrium und siedendem Amylalkohol führte zur Annahme einer Spaltung des letzteren in folgendem Sinne (wenn man die gewählte Konstitutionsformel[2] für das Spaltungsprodukt zu Grunde legt):

1 Ber. d. d. chem. Ges. XXV. 18.
2 Ibid. XXVI. 1183.



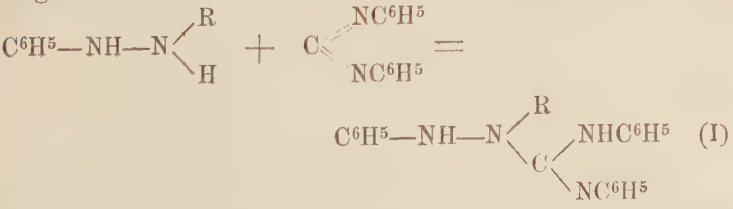
Dieser zuletzt erwähnte, eingeklammerte Atomkomplex zeigte ein den alkylierten Leuk- oder Rosanilinen ähnliches Verhalten, doch liess sich kein analysenfähiges Produkt abscheiden.

Es gelang wohl, den Körper $C^{24}H^{28}O^4N^6$ von ganz konstantem Schmelzpunkt 217—218° zu erhalten; die Krystallform unter dem Mikroskop betrachtet, schien aber nicht einheitlich zu sein.

Weisse Nädelchen neben Körnchen. Geringe Ausbeute. Leicht in heissem Alkohol löslich.

Anlagerung substituierter Phenylhydrazine an Carbodiphenylimid.

Dieselbe erfolgte nach den allgemeinen Gleichungen:



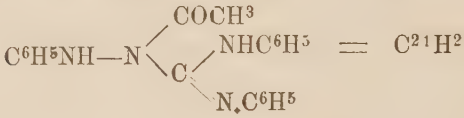
d. h. es entstehen R-substituierte α-Diphenylformamidylphenylhydrazine.

Das allgemeine Darstellungsverfahren besteht darin, das Phenylhydrazin und das Diimid in molekularen

Gewichtsmengen unter langsamem Erhitzen von 160 auf über 250° zusammenzuschmelzen, alsdann in wenig kochendem Alkohol zu lösen und bis zur Krystallisation in einer Kältemischung stehen zu lassen.

Folgende Verbindungen sind auf diese Weise dargestellt worden:

α-Acetyl-α-Diphenylformamidyl-Phenylhydrazin.



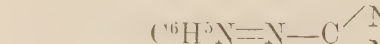
$= C^{21}H^{20}N^4O.$

Aus α-Acetylphenylhydrazin und Carbodiphenylimid. Durchsichtige, mikroskopische Nädelchen, bei 157° schmelzend. In kaltem Benzol, Toluol, Xylol leicht löslich, ebenso in siedendem Aether.

Bei Einschliessung mit alkoholischem Kali scheint die Verbindung:

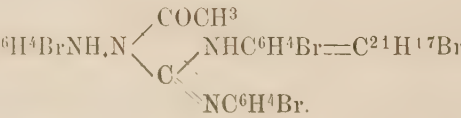
(Wessel'sche Monocarbobase)

durch Verseifung zu entstehen, welche an der Luft schon in den entsprechenden Azokörper



übergeht.

Tribrom-α-Acetyl-α-Diphenylformamidyl-Phenylhydrazin



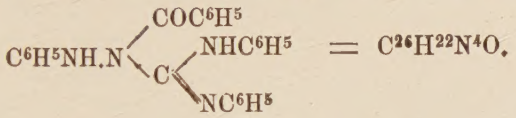
$= C^{21}H^{17}Br^3N^4O$

Durch nahe ¼stündiges Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit überschüssigem Brom dargestellt. Bromieren in der Kälte liefert keine analysenfähigen Resultate. Nach Verdünnen mit siedendem Wasser und Erkalten wird das Ausgeschiedene abfiltriert, mit Alko-

hol ausgezogen und der blaugefärbte Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert.

Filzartig verwobene, mikroskopische, durchsichtige Nädelchen, bei 226° schmelzend; in kochendem Eisessig, sowie in kaltem Benzol, Toluol, Xylol gut löslich. Behalten die blaue Färbung bei. Mit alkoholischer Natronlauge erfolgt Zersetzung, wohl unter gleichzeitiger Verseifung der Acetylgruppe.

α-Benzoyl-α-Diphenylformamidylphenylhydrazin.



Aus α-Benzoylphenylhydrazin und Carbodiphenylimid. Die aus der Alkohollösung der Schmelze (s. allgemeine Darstellungsmethode) abgeschiedene gelbe Krystallmasse wird in reichlicher Menge in Alkohol gelöst und stehen gelassen. Man wartet, bis der erste Anschuss sich nicht mehr vermehrt, giesst die überstehende Lösung ab, wäscht mit kaltem Alkohol und saugt ab. Ist das auf dem Filter gebliebene weiss, so krystallisiert man aus Alkohol um. (Oefter erhält man dabei anstatt des weissen einen gelben Begleitkörper in geringer Menge, der sich auch in den alkoholischen Mutterlaugen findet und bei 225° sich verflüssigt. Nicht leicht rein zu erhalten. Weisse und gelbe Substanz entstehen in wechselnden Mengenverhältnissen, deren Ursache festzustellen nicht gelang.)

Die neue, weisse Verbindung, der Ueberschriftsformel entsprechend, schmilzt bei 110—111° und ist in kaltem Benzol, Toluol und Xylol, sowie Aether und Eisessig reichlich löslich.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 5
Resorcindithiocarbonsäure 10
Salze der Dithiosäure 13
β-Resorcylsäuremethylester, erhalten beim Versuch der Methylierung der Thiosäure 16
β-Resorcylsäure, auf demselben Wege gewonnen . . . 17
β-Resorcylsäure, erhalten durch Schmelzen mit Kali . . 18
Reduktion der Resorcindithiocarbonsäure:
mittelst Zinkstaub 19
„ Natriumamalgam 23
Einwirkung von Kaliumsulfidlösung und Schwefelkohlenstoff auf α-Naphtol 27
Geschwefeltes α-Naphtol 28
Acetylverbindung des geschwefelten α-Naphtols 32
Ueberführung des geschwefelten α-Naphtols in α-Naphtolmonocarbonsäure 33
Einwirkung von alkoholischem Kali und Jodmethyl auf geschwefeltes α-Naphtol 35
Einwirkung von Zinkstaub auf geschwefeltes α-Naphtol . 36
Dithiosäureähnliche Substanz aus α Naphtol 37
Uebergang dieser säureähnlichen Substanz in α-Naphtolmonocarbonsäure 40
Bildungsmöglichkeiten der beiden α-Naphtolderivate . . 41
Ueber Benzoylierung des Schall- und Dralle'schen Brasilinoxydationsproduktes 43
Benzoylierung des Brasilinoxyds 45
Ueber die Reduktion des Spaltungsproduktes der Wessel'schen acetylierten Dicarbobase mittelst Natrium und Amylalkohol 47
α-Acetyl-α-Diphenylformamidyl-Phenylhydrazin 51
Tribrom-α-Acetyl-α-Diphenylformamidyl-Phenylhydrazin . 54
α-Benzoyl-α-Diphenylformamidyl-Phenylhydrazin 56